

SÉRIE A, N° 289

N° D'ORDRE : 313

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PAR

ANDRÉ FARGEAUD

INGÉNIEUR CHIMISTE
LICENCIÉ ÈS SCIENCES

1^{re} THÈSE. — LES CIRES VÉGÉTALES : LA CIRE DE FLEURS DE JASMIN.

2^e THÈSE. — ISOMÉRIE ÉTHYLÉNIQUE CIS ET TRANS.

Soutenues le *29* juin 1934 devant la Commission d'Examen.

M. M. JAVILLIER . . . *Président.*

M^{me} RAMART } *Examineurs.*

M. DUPONT }

PARIS

IMPRIMERIE A. MARETHEUX ET L. PACTAT

4, RUE CASSETTE, 4

1934

SÉRIE A, N° 289

N° D'ORDRE : 313

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PAR

ANDRÉ FARGEAUD

INGÉNIEUR CHIMISTE
LICENCIÉ ÈS SCIENCES

1^{re} THÈSE. — LES CIRES VÉGÉTALES : LA CIRE DE FLEURS DE JASMIN.

2^e THÈSE. — ISOMÉRIE ÉTHYLÉNIQUE CIS ET TRANS.

Soutenues le **juli 1934** devant la Commission d'Examen.

M. M. JAVILLIER . . . *Président.*

M^{me} RAMART } *Examineurs.*

M. DUPONT }

PARIS

IMPRIMERIE A. MARETHEUX ET L. PACTAT

1, RUE CASSETTE, 1

1934

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

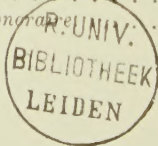
Doyen honoraire. . . . M. MOLLIARD.
Doyen. C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

<i>Professeurs honoraires.</i>	{	H. LE CHATELIER.	LÉON BRILLOUIN.
		H. LEBESGUE.	GOURSAT.
		A. FERNBACH.	WALLERANT.
		A. LEDUC.	GUILLET.
		Émile PICARD.	PECHARD.
		Rémy PERRIER.	FREUNDLER.

PROFESSEURS

P. JANET T	Électrotechnique générale.	G. BRUHAT.	Physique.
G. BERTRAND. T	Chimie biologique.	E. DARMOIS	Physique.
M ^{me} P. CURIE. T	Physique générale.	A. DEBIERNE	Radioactivité.
M. CAULLERY. T	Zoologie (Évolution des êtres organisés).	A. DUFOUR. T	Physique (P. C. N.).
G. URBAIN. T	Chimie générale.	L. DUNOYER	Optique appliquée.
Émile BOREL. T	Calcul des probabilités et Physique mathém.	A. GUILLIERMOND. T	Botanique (P. C. N.).
L. MARCHIS T	Aviation.	M. JAVILLIER	Chimie biologique.
Jean PERRIN. T	Chimie Physique.	L. JOLEAUD	Paléontologie.
H. ABRAHAM. T	Physique.	ROBERT-LÉVY.	Zoologie.
E. CARTAN. T	Géométrie supérieure.	H. MOUTON	Chimie physique.
M. MOLLIARD T	Physiologie végétale.	F. PICARD	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
L. LAPICQUE T	Physiologie générale.	Henri VILLAT T	Mécanique des fluides et applications.
E. VESSIOT T	Théorie des fonctions et théorie des transformations.	Ch. JACOB T	Géologie.
A. COTTON. T	Physique.	P. PASCAL T	Chimie minérale.
J. DRACH T	Analyse supérieure.	M. FRÉCHET T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.
Charles FABRY. T	Physique.	E. ESCLANGON T	Astronomie.
Charles PÉREZ. T	Zoologie.	M ^{me} RAMART-LUCAS.	Chimie organique.
LÉON BERTRAND T	Géologie structurale et géologie appliquée.	H. BÉGHIN. T	Mécanique physique et expérimentale.
É. BLAISE T	Chimie organique.	FOCH	Mécanique expérimentale des fluides.
R. LESPIEAU. T	Théories chimiques.	PAUTHENIER	Physique (P. C. N.).
P. PORTIER. T	Physiologie comparée.	De BROGLIE T	Théories physiques.
E. RABAUD. T	Biologie expérimentale.	CHRÉTIEN	Optique appliquée.
P.-A. DANGEARD T	Botanique.	P. JOB.	Chimie générale.
V. AUGER T	Chimie appliquée.	LABROUSTE.	Physique du Globe.
M. GUICHARD.	Chimie minérale.	PRENANT.	Zoologie.
Paul MONTEL. T	Mécanique rationnelle.	VILLEY	Mécanique physique et expérimentale.
P. WINTREBERT. T	Anatomie et histologie comparées.	BOHN	Zoologie (P. C. N.).
L. BLARINGHEM. T	Botanique.	COMBES	Sciences naturelles (P. C. N.).
O. DUBOSQ T	Biologie maritime.	GARNIER.	Mécanique rationnelle.
G. JULIA. T	Mécanique analytique.	PÈRES.	Mécanique des fluides.
C. MAUGUIN T	Minéralogie.	HACKSPILL.	Chimie (P. C. N.).
A. MICHEL-LÉVY	Pétrographie.	LAUGIER.	Physiologie générale.
H. BÉNARD. T	Mécanique expérimentale des fluides.	TOUSSAINT.	Technique aéronautique.
A. DENJOY. T	Calcul différentiel et calcul intégral.	M. CURIE	Physique (P. C. N.).
L. LUTAUD. T	Géographie physique et géologie dynamique.	G. RIBAUD T	Hautes températures.
Engène BLOCH. T	Physique théorique et physique céleste.	CHAZY.	Mathématiques.
		GAULT.	Chimie (P. C. N.).
		CROZE.	Physique.
		DUPONT	Chimie (P. C. N.).
		LANQUINE	Géologie.

Secrétaire. A. PACAUD.
Secrétaire honoraire. D. TOMBECK.



JE DÉDIE MA THÈSE

A MA FEMME

A MES ENFANTS

A TOUS LES MIENS



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MON MAÎTRE

MONSIEUR LE PROFESSEUR A. GASCARD *, I. 

DOCTEUR ÈS SCIENCES

CORRESPONDANT DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

PHARMACIEN HONORAIRE DES HOPITAUX

PROFESSEUR HONORAIRE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE

ET DE L'ÉCOLE DES SCIENCES DE ROUEN

Hommage de profonde reconnaissance.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR M. JAVILLIER

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS
ET AU CONSERVATOIRE NATIONAL DES ARTS ET MÉTIERS

Hommage de respect et de reconnaissance.

A MONSIEUR H. HINGLAIS

CHEF DE LABORATOIRE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE
DE PARIS

Témoignage de vive gratitude.

LES CIRES VÉGÉTALES

LA CIRE DE FLEURS DE JASMIN

INTRODUCTION

Ayant eu à examiner au laboratoire, il y a une dizaine d'années, un échantillon qui provenait du revêtement cireux des fleurs de jasmin, l'intérêt de ce travail nous a conduit à étudier l'ensemble des cires végétales.

En examinant les communications scientifiques qui se rapportent à ce sujet, nous avons été frappé des divergences assez fréquentes concernant les conclusions de l'analyse d'un même produit ; d'autre part, dans certains résultats publiés, des inexactitudes sont évidentes par rapport aux connaissances définitivement acquises maintenant.

Nous nous sommes alors proposé dans ce travail :

1° D'exposer sommairement les travaux déjà effectués sur les cires végétales en montrant l'intérêt des résultats obtenus en même temps que la nécessité de les vérifier parfois ;

2° De déterminer, par l'étude approfondie de la cire provenant des fleurs de jasmin, les meilleures méthodes d'analyse de cette catégorie de corps.

C'est donc l'essai d'une mise au point de l'étude des cires végétales que nous présentons.

M. le professeur Gascard, dont la remarquable thèse est la meilleure base de nos connaissances actuelles sur les cires et leurs constituants de hauts poids moléculaires, a bien voulu nous faire l'honneur de diriger ce travail : qu'il veuille bien trouver ici l'expression de notre affectueux dévouement.

Nous adressons nos respectueux et vifs remerciements à M. le professeur Javillier pour ses précieux conseils, et à M^{me} Ramart, professeur à la Faculté des Sciences de Paris, pour l'amabilité avec laquelle elle nous a facilité la réalisation de nos projets.

Nous prions M. Gourson, agrégé des Sciences physiques de l'Université, professeur au lycée d'Epinal, d'agréer l'expression de notre sincère reconnaissance pour l'aide qu'il nous a apportée en mettant son laboratoire à notre disposition.

PLAN

PREMIÈRE PARTIE

Les cires végétales.

Principaux caractères botaniques.

Étude historique des travaux effectués à ce sujet.

DEUXIÈME PARTIE

La cire de fleurs de jasmin.

Détermination des constantes.

Séparation des constituants.

CONCLUSION

PREMIÈRE PARTIE

LES CIRES VÉGÉTALES

Il y a bientôt un siècle que Mulder ⁽¹⁾, dans une longue communication « sur des matières cireuses dans les plantes », montrait leur importance dans le règne végétal et attirait déjà l'attention « sur l'intérêt primordial qu'elles présentent ».

Auparavant, seules quelques recherches sur la coloration des feuilles et des fruits avaient montré qu'une sorte de cire est incorporée aux substances colorées, et Berzélius, en particulier, avait déterminé la proportion de matière grasse liée à la chlorophylle dans le vert des feuilles.

A la même époque, plusieurs travaux, parmi lesquels ceux de Boussingault et surtout de Lewy ⁽²⁾, en France, commençaient la série des nombreuses recherches qui s'échelonnent depuis lors.

Ces multiples travaux, en prouvant tous les jours l'importance de l'étude des matières cireuses dans les plantes, ont montré la difficulté de définir une cire végétale; c'est pourquoi, tout d'abord, nous dirons simplement que c'est une *substance sécrétée en plus ou moins grande quantité* PAR TOUS LES VÉGÉTAUX sur lesquels elle forme un *enduit protecteur*.

Les auteurs étant d'accord en général, malgré des appellations erronées consacrées par l'habitude, pour réserver le nom de *graisse* ou de *suif* aux matières cireuses végétales contenant des glycérides, nous mentionnerons ces dernières à part.

Après avoir exposé brièvement les connaissances actuelles sur la *formation*, sur les *différents aspects* et sur le *rôle* des cires dans le règne végétal, et après avoir résumé les travaux effectués jus-

1. MULDER. Ueber wachsurartige Stoffe in den Pflanzen. *Journ. für prakt. Chem.*, 1844, 32, p. 362.

2. LEWY. Recherches sur les diverses espèces de cires. *Ann. Ch. Phys.*, 1845, 13, p. 438. D'après un mémoire lu au Congrès scientifique de Christiania le 14 juillet 1844.

qu'à maintenant sur ces corps, nous concluons en donnant une définition aussi juste que possible d'une « cire végétale ».

PRINCIPAUX CARACTÈRES BOTANIQUES (1).

Formation de la cire.

Mulder supposait qu'elle dérivait, en même temps que la chlorophylle, de l'amyle ou amidon.

On pensait alors que les cires naturelles des plantes n'avaient pas de structure définie et on les considérait comme les produits d'une transformation chimique des parois cellulaires auxquelles elles adhèrent.

C'est de Bary (2) qui, le premier, a démontré qu'il s'agissait d'une sécrétion du protoplasme dont les produits sont expulsés à travers la membrane de la cellule pour se localiser dans la cuticule et recouvrir ensuite l'épiderme. Cet auteur a prouvé en effet que la cire ne provient pas d'une transformation de la cuticule et que, dans aucun cas, on ne la trouve à l'intérieur de la cellule.

Différents aspects de la cire.

À la surface de l'épiderme, elle peut former un revêtement à peine visible aussi bien qu'une croûte épaisse, selon les plantes et les climats.

Ce revêtement cireux se présente sous divers aspects qui ont été étudiés en particulier par König (3), Moebius (4), Mikosch (5), Zopf (6), Simon (7) et Czapeck (8).

1. Nous adressons tous nos remerciements à M. Jean AUBOIS, ingénieur agricole (Paris) et M. Raymond GUY, ingénieur agricole (R.) dont les renseignements nous ont permis de compléter notre documentation.

2. DE BARY. Ueber die Wachsuberzüge der Epidermis. *Bot. Zeit.*, 1871, 29, p. 129, 145, 161 et 566. — Vergleichende Anatomie der Vegetationsorgane der Phanerogamen und Ferne-Leipzig, 1877, in-8°, p. 87 à 92.

3. J. KÖNIG. Vorkommen und Elementarzusammensetzung der Pflanzenwachses. *Ber. d. d. Chem. Ges.*, 1870, t. 3, p. 566.

4. MOEBIUS. Ueber Wachsausscheidung im Innern der Zellen. *Ber. d. d. deutsch. bot. ges.*, 1897, 15, p. 435.

5. MIKOSCH. Vegetabilisches wachs (article extrait de l'ouvrage de Julius Wiesner. *Die Rohstoffe des Pflanzenreichs*, 1900, p. 525).

6. ZOPF. Zur Kenntnis der Sekrete der Farne (der wachsartige Körper). *Ber. d. d. bot. ges.*, 1906, 24, p. 264.

7. SIMON. Ueber das Balanophorin. *Sitzber. d. Kais. Akad. d. Wiss. in Wien.*, 1910, 119, p. 1161.

8. F. CZAPECK. *Biochemie der Pflanzen-Iena*, 1913, 2^e édit., 1923, t. 1, p. 811.

Il existe trois formes principales :

- 1° *Groite* : plus ou moins épaisse, à structure mal délinée. Le plus souvent, ce revêtement forme un vernis brillant et lisse comme sur les feuilles de nos climats ; il se présente aussi en couche épaisse se fendillant facilement, par exemple sur toutes les plantes dont la cire est recueillie pour l'industrie et qui appartiennent principalement à la flore des régions tempérées chaudes (cire de Palmier, de Candelilla, etc.).
- 2° *Granulations* : se présentant en assise simple ou en assises multiples à la surface de la cuticule (cire de l'Eucalyptus globulus, de certains Acacias, etc.).
- 3° *Bâtonnets* : forme plus rare, dont on trouve le type sur les entre-nœuds de la canne à sucre ; ces bâtonnets sont étroitement serrés sur l'épiderme et dressés perpendiculairement.

WIESNER ⁽¹⁾ a fourni la preuve que toutes les formes de revêtement cireux présentent effectivement un caractère cristallisé ou, plus précisément, sont tantôt constituées de cristaux, tantôt d'agréats de cristaux imparfaitement formés.

Enfin, ces diverses formes de revêtement épidermique peuvent affecter des dispositions particulières selon le rôle protecteur qu'elles ont à jouer dans la physiologie de la plante ; c'est ainsi qu'au niveau de stomates la couche cireuse est traversée par un canal qui permet l'entrée et la sortie des gaz, ou bien même elle se fendille à cet endroit comme on peut le constater sur les feuilles du palmier Carnauba.

Rôle de la cire.

Il ne semble pas, comme le supposait MULDER, que la cire joue un rôle dans la respiration des plantes et surtout soit « la cause du dégagement d'oxygène qui se produit dans les feuilles et dans les autres parties des plantes où se forme la chlorophylle ».

Nous pensons plutôt que son rôle est uniquement protecteur,

1. J. WIESNER. Ouvrage cité note 5, p. 14; Beobachtungen über die Wachsuberzüge der Epidermis. *Bot. zeit.*, 1871, **29**, p. 769; Ueber die krystallinische Beschaffenheit der geformten wachsuberzüge pflanzlicher oberhäute : *Bot. zeit.*, 1876, **34**, p. 225.

principalement vis-à-vis de la pluie, et qu'en particulier dans les pays chauds elle permet en outre à la plante de conserver, dans ses parties aériennes, l'humidité qui lui est nécessaire pour vivre.

Quant aux relations qui peuvent exister d'une part entre la composition de la matière cireuse et la partie de la plante qui la sécrète, d'autre part entre cette composition et le rôle qu'elle joue, il est impossible d'émettre actuellement des hypothèses vraisemblables. Il faudra attendre pour cela qu'un certain nombre d'analyses exactes permettent de faire des rapprochements utiles.

Nous citerons seulement, dans cet ordre d'idées, la supposition émise par ÉTARD (1) sur le rôle des acides gras rencontrés fréquemment dans la cire des feuilles : « Il ne paraît pas impossible, dit-il, qu'ils eussent pour mission de limiter dans les plantes l'entrée des sels terreux ». Ceci nous paraît peu vraisemblable, la proportion d'acides libres dans les cires étant généralement très faible.

Tout reste à trouver dans ce domaine inconnu.

ÉTUDE HISTORIQUE DES TRAVAUX EFFECTUÉS

Selon leur origine sur la plante, nous classerons les cires parmi les diverses catégories suivantes, dans lesquelles nous suivrons l'ordre chronologique des communications scientifiques :

Cires de racines et de rhizomes.

Cires de tiges et d'écorces.

Cires de fibres.

Cires de feuilles et de plantes entières.

Cires de graines et de fruits.

Cires de fleurs.

De même que la plupart des auteurs nous avons adopté la dénomination botanique afin de faciliter les recherches bibliographiques.

Cires de racines et de rhizomes.

Apocynum androsaemifolium. — Ce rhizome a été étudié d'une

1. ÉTARD. Des principes qui accompagnent la chlorophylle dans les feuilles. *C. R. Acad. d. Sc.*, 1892, 114, p. 364.

façon très complète par MOORE ⁽¹⁾; la partie cireuse constituant l'enduit protecteur représente 5,3 % de la matière sèche et contient une grande proportion de matière insaponifiable de laquelle ont été isolés deux nouveaux alcools : l'*androstérol*, $C^{30}H^{50}OH$, f. : 208-210° et l'*homoandrostérol*, $C^{31}H^{52}OH$, f. : 192°, ainsi qu'une petite quantité d'*ipuranol*, $C^{32}H^{54}O^2(OH)^2$, f. : 285-290°. L'auteur a pu extraire, en outre, dans la partie saponifiée, les acides : *palmitique*, *stéarique*, *oléique* et *linolique*.

Veronica virginica, LINNÉ (*Leptandra virginica*, NUTTAL). — POWER et ROGERSON ⁽²⁾ ont analysé l'extrait alcoolique des rhizome et racines de cette plante dénommée commercialement « *leptandra* » et dont la partie cireuse représente 6,2 % de la matière première séchée; ils ont isolé :

Un phytostérol : $C^{27}H^{46}O$, f. : 135-136°, pour lequel ils proposent le nom de *vérostérol*;

Et un mélange d'acides gras non identifiés.

Gelsemium (*Gelsemium sempervirens*, AITON). — Les racines et rhizome desséchés ont été épuisés par l'alcool et cet extrait a été examiné par MOORE ⁽³⁾; l'auteur a isolé de la matière cireuse, représentant 3,8 % du produit initial, les corps suivants :

Un carbure : le *pentatriacontane*, $C^{35}H^{72}$;

Un *phytostérol* : $C^{27}H^{46}O$, f. : 136°;

Une petite quantité d'*ipuranol* : $C^{32}H^{54}O^2(OH)^2$;

Un mélange d'acides : *palmitique*, *stéarique*, *oléique* et *linolique*.

Withania somnifera. — Cette plante du Sud-Africain a été examinée entièrement par POWER et SALWAY ⁽⁴⁾; l'extrait alcoolique des racines séchées a permis d'obtenir 2,7 % de cire insoluble dans l'eau et dans laquelle ont pu être identifiés :

Un carbure : *hentriacontane*, $C^{31}H^{64}$;

Un *phytostérol*, $C^{27}H^{46}O$, f. : 135°-136°;

De l'*ipuranol*, $C^{32}H^{54}O^2(OH)^2$;

1. C. W. MOORE. Les constituants du rhizome d'*apocynum androsaemifolium*. *J. of Chem. Soc.*, 1909, 95, p. 734-751 et *Bull. Soc. Ch.*, 1910, 2, p. 738.

2. F. B. POWER and H. ROGERSON. Les constituants de *Leptandra*. *J. of Chem. Soc.*, 1910, 97, p. 1945.

3. C. W. MOORE. Les constituants du *gelsemium*. *J. of Chem. Soc.*, 1910, 97, p. 2223.

4. F. B. POWER et A. H. SALWAY. *J. of Chem. Soc.*, 1911, 99, p. 490-507 et *Bull. Soc. Ch.*, 1911, p. 1600.

Un nouvel alcool monoatomique, le *withaniol*, $C^{35}H^{53}O^4$ (OH) qui se décompose à 305° ;

Un mélange d'acides gras : *palmitique*, *stéarique*, *cérotique*, *oléique* et *linolique*.

L'on trouvera par ailleurs (p. 33) les produits isolés des tiges et des feuilles de cette plante.

Taraxacum officinale, WIGGERS. — POWER et BROWNING ⁽¹⁾ ont étudié les racines de ce pissenlit recueillies en Angleterre à l'automne. La partie cireuse, représentant 1,8 % du poids initial, contient :

1° Deux nouveaux alcools monovalents :

Le *taraxastérol* $C^{30}H^{47}OH$, f. : 221° - 222° ;

Et l'*homotaraxastérol*, $C^{32}H^{50}OH$, f. : 163° - 164° , qui constituent avec l'androstérol et l'homoandrostérol, isolés précédemment dans l'*Apocynum androsaemifolium*, un groupe homologue de formule générale : $C^nH^{2n-10}O$;

2° Le *cluytianol*, $C^{29}H^{46}O(OH)^4$, f. : 297° ;

3° Les acides : *palmitique*, *cérotique* et *mélissique* et un mélange d'acides non saturés comprenant surtout les acides *oléique* et *linolique* avec un peu d'acide *linolénique*.

Gaulophyllum thalictroides, LINNÉ. — L'extract alcoolique du rhizome et des racines de cette plante a permis aux auteurs ⁽²⁾ d'isoler dans la partie cireuse :

Un *phytostérol* : $C^{37}H^{66}O$, f. : 153° ;

Du *citrullol* : $C^{38}H^{58}O^2(OH)^2$;

Un mélange d'acides : *palmitique*, *stéarique*, *cérotique*, *oléique* et *linolique*.

Sarsaparilla. — POWER et SALWAY ⁽³⁾ ont opéré sur la racine provenant de la variété grise de la Jamaïque ; ils en ont extrait :

a) Du *sitostérol*, $C^{37}H^{66}O$, f. : 135° - 136° ;

b) Du *stigmastérol*, $C^{30}H^{50}O$, identifié par son dérivé tétrabromacétylé, $C^{30}H^{10}OBr^4COCH^3$, f. : 208° ;

1. F. B. POWER et H. BROWNING. *J. of Chem. Soc.*, 1912, 101, p. 2411-2429 et *Bull. Soc. Chim.*, 14, 1913, p. 507.

2. F. B. POWER et A. H. SALWAY. *J. of Chem. Soc.*, 1913, 103, p. 191-202 et *Bull. Soc. Ch.*, 1913, 14, p. 760.

3. F. B. POWER et A. H. SALWAY. *J. of Chem. Soc.*, 1914, 105, p. 201-219 et *Bull. Soc. Ch.*, 1914, 16, p. 429.

- c) Un nouvel acide dicarbonique cristallisé : l'acide sarsapique $C^4H^2O^3$ (CO^2H) $_2$, f. : 305°, dont l'éther diméthylque fond à 121°;
- d) Un mélange d'acides gras : palmitique, stéarique, béhenique, oléique et linolique.

Brauneria angustifolia. — La racine de cet arbre, séchée à l'air, a été analysée par HEYL et HART (1); après traitement alcoolique ils ont pu isoler, dans la partie cireuse :

Deux *phytostérols* : $C^{27}H^{46}O$, f. : 154°5-156°5 et f. : 136°-137°;

Et les acides : palmitique, cérotique, oléique et linoléique.

Ferula sumbul (Hooker). — Les mêmes auteurs (2) ont examiné les racines de cette plante; ils ont identifié :

Un *phytostérol*, f. : 133°-135°;

Les acides : palmitique, cérotique et linoléique.

Cires de tiges et d'écorces.

On trouve au sujet des toutes premières recherches sur les cires une communication de CHEVREUL (3) sur une substance cireuse extraite du *Quercus suber* (liège) à l'aide d'alcool et d'éther et à laquelle il donne une formule empirique; vers la même époque MULDER (4) cite la cire d'écorce de *Malus* (pommier) dont il détermine par combustion les pourcentages de carbone et d'hydrogène. D'autres recherches n'ayant pas été entreprises sur ces corps nous n'en connaissons pratiquement rien; il n'en est pas de même des suivants :

Ceroxylon andicososa. — La cire produite par ce palmier, qu'on trouve dans le sud de l'Espagne, est une des premières cires végétales connues; elle est obtenue en raclant l'épiderme de cet

1. F. W. HEYL et M. C. HART. *J. of Am. Chem. Soc.*, 1915, 37, p. 1769 et *Bull. Soc. ch.*, 1916, 20, p. 105.

2. F. W. HEYL et M. C. HART. Quelques constituants de la racine de *Férula sumbul* *J. of Am. Chem. Soc.*, 1916, 38, p. 432 et *Bull. Soc. Ch.*, 1916, 20, p. 517.

3. CHEVREUL. *Ann. de Ch.*, 96, p. 190.

4. MULDER. *Journ. f. prakt. Ch.*, 1844, 32, p. 362.

arbre et sa purification est faite par dissolution dans l'alcool bouillant, ce qui donne un produit presque blanc, fondant à 72°.

Les analyses par combustion, qu'ont effectuées BOISSINGULT, LEWY et TESCHMACHER, ne nous renseignent aucunement sur la composition de cette cire dénommée alors « cire de palmier ».

Saccharum officinarum. — AVEQUIN ⁽¹⁾, le premier, a examiné cette cire obtenue en raclant l'épiderme de la tige de la canne à sucre; par cristallisation dans l'alcool bouillant il l'a obtenue en lamelles nacrées, f. 82°. DUMAS ⁽²⁾, puis LEWY ⁽³⁾ ont analysé cette substance à laquelle ils ont donné une formule brute.

C'est WYNBERG ⁽⁴⁾ qui en a trouvé les principaux constituants dans un long travail effectué sur les résidus de la fabrication du sucre de canne qui peuvent fournir 10 à 12 % de matières cireuses dénommées « cane-wax ». Environ 30 % de ce produit, peu soluble dans l'alcool, ont les mêmes caractéristiques que la cire obtenue en raclant la canne à sucre et sont constitués principalement par de l'alcool *myricique* et un autre alcool ($C_{22}H_{44}O$); on y trouve en outre une substance cristalline, pauvre en oxygène (t. : 88-90°), presque insoluble dans l'alcool chaud et qui n'a pas été identifiée.

Graminées. — Les auteurs ⁽⁵⁾ qui ont étudié ces matières sèches, le foin, la paille d'avoine, etc. ont trouvé que la cire qui les recouvre est constituée principalement par un *carbure saturé*.

Fagus sylvatica. — La cire provenant de l'écorce de cet arbre (hêtre) a été analysée sommairement par FLUCKIGER ⁽⁶⁾ qui lui a donné une formule brute sans intérêt et a remarqué simplement qu'un traitement prolongé par la soude caustique en solution alcoolique n'apportait aucune modification à son état initial.

Cinchona ledgeriana. — Après épuisement de l'écorce par l'éther de pétrole et traitement de cet extrait par l'alcool, HESSE (⁽⁷⁾

1. AVEQUIN. *Ann. de Ch. et Phys.*, 75, p. 218.

2. DUMAS. *Ann. de Ch. et Phys.*, 76, p. 222.

3. LEWY. *Ann. de Ch. et Phys.*, 1845, 13, p. 458.

4. A. WYNBERG. *J. of Soc. of Chem. Indust.*, 1909, 28, p. 899 et 991 (wax of the sugar cane and its technical isolation).

5. KÖNIG et KIESOW. *Ber. d. d. chem. ges.*, 1873, 6, p. 218.

6. FLUCKIGER. *Arch. d. Pharm.*, juillet 1875, p. 8 et *Journ. Ph. et Ch.*, 1875, 22, p. 344.

7. O. HESSE. *Liebigs Ann. d. chem.*, 228, p. 288 et *Bull. Soc. Ch.*, 1886, 45, p. 851 (Sur la matière grasse ou cireuse des écorces de quinquina).

en a isolé deux phytostérols : le *cupréol* et le *cinchol*, de même formule : $C^{20}H^{34}O + H^2O$, f. 140° et 139°. Les éthers acétique et propionique de ces deux alcools ayant des points de fusion qui ne diffèrent aussi que de 1 ou 2°, nous pensons plutôt que l'auteur était en présence d'un seul corps.

Candelilla. — Ce nom est donné à différentes Euphorbiacées qui poussent principalement en Amérique du Sud et dont les tiges sont recouvertes de 3 à 5 p. 100 de cire qu'on recueille pour l'industrie. Les différents auteurs qui l'ont examinée, tels : SANDERS ⁽¹⁾, SEFFER ⁽²⁾, ZIMMERMANN ⁽³⁾, BUCHNER ⁽⁴⁾ et FARCY ⁽⁵⁾ se sont intéressés surtout aux caractéristiques et constantes de cette cire à cause de leur importance au point de vue commercial.

Plus récemment LEYS ⁽⁶⁾ a déterminé les groupes de corps suivants :

Hydrocarbures : 54,3 %;

Acides saturés : 4,2 %;

Alcools supérieurs et acides spéciaux : 41 %;

sans en rechercher les constituants.

Jatropha curcas. — En traitant l'écorce de cet arbre par divers solvants, SACK ⁽⁷⁾ a isolé une cire dans laquelle il a identifié l'*alcool mélissique* sous forme d'éther du même acide.

Olea Europæa. — Dans la cire extraite de l'écorce d'olivier POWER et TUTIN ⁽⁸⁾ ont réussi à isoler l'*Ipuranol*, $C^{22}H^{38}O^2(OH^1)$. Ces auteurs ont fait aussi (voir p. 28) une étude très approfondie des constituants des feuilles de ce même arbre.

Prunus serotina. — EHRLHART, POWER et MOORE ⁽⁹⁾, ayant traité l'écorce de cet arbre par l'alcool et l'éther, obtinrent après décoloration par le noir animal une matière cireuse dans laquelle ils purent caractériser :

1. SANDERS. *Anal. inst. Nac. med. Mexico*, 1905, 7, 498.

2. O. SEFFER. *Bull. of Imp. Institute*, 1909, 7, p. 411 et 1912, 10, p. 128.

3. ZIMMERMANN. *Pflanzer*, 1912, 13, p. 249.

4. BUCHNER. *Chem. Centralblatt*, 1919, 4, p. 291.

5. FARCY. *Journ. ph. et Ch.*, 1920, 22, p. 174.

6. A. LEYS. *Journ. ph. et Ch.*, 1925, 1, p. 417.

7. J. SACK. *Chem. Centralblatt*, 1906, 1, p. 1106 (Untersuchung des Wachses auf der rinde von *Jatropha Curcas*).

8. F. B. POWER et TUTIN. *J. of Chem. Soc.*, 1908, 93, p. 904.

9. F. B. POWER et MOORE. *J. of Chem. Soc.*, 1909, 95, p. 243.

L'*Ipiranol*, $C_{27}H_{46}O_2$ OH², f. 285-290°, qui donne les réactions colorées caractéristiques des phytostérols.

Les auteurs trouvèrent en outre des acides non saturés, parmi lesquels l'acide *oléique*, et un mélange d'*acides saturés*, f. 50-55°, dont ils ne purent isoler aucun corps bien défini.

Ces mêmes auteurs étudièrent plus tard les feuilles de cet arbre (voir p. 34).

Cane-Grass (*Glyceria ramigera*). — Les tiges de ce bambou, qu'on trouve en Australie, sont recouvertes d'une cire incolore qui est épaisse et cassante au point de se séparer en écailles par une simple flexion des tiges.

SMITH (1) a déterminé seulement les caractéristiques de cette cire (f. 82°) qui est remarquable surtout par un indice d'acide très élevé : 54,3 pour la partie soluble dans l'éther à froid : l'auteur a trouvé en outre 89,4 comme indice de saponification de la partie insoluble dans l'éther, mais soluble dans l'alcool bouillant, son point de fusion étant 84-85°.

Il y a lieu de citer enfin, en ce qui concerne les cires d'écorces, l'article très documenté de FEINBERG (2) « la chimie des écorces » : les analyses faites sur trois arbres différents ont permis d'isoler un grand nombre de corps cristallisés à points de fusion compris entre 200° et 300° et donnant pour la plupart les réactions caractéristiques des phytostérols.

Une étude plus complète de ces corps semble très intéressante à faire.

Cires de fibres.

Nous avons classé à part les fibres, car si le plus souvent on les rencontre sur les tiges, elles peuvent se trouver également sur les feuilles ou bien même recouvrir certaines graines comme c'est le cas pour le coton.

Linum. — Les fibres de lin sont recouvertes d'une cire vert foncé ou brune qu'on peut isoler par des solvants organiques :

1. H. SMITH, *J. of Soc. of Chem. Ind.*, 1922, **41**, p. 372 (Note on the wax-coating the stems of the Australian « Cane-grass » *glycéria Ramigera*).

2. FEINBERG, HERRMANN, RÖGGLSPERG et ZELLNER. Beiträge zur vergleichenden Pflanzen chemie « zur chemie der Rinden » : *Monats für chemie*, 1923, **44**, p. 261-271.

CROSS-BEVAN ⁽¹⁾, puis HOFFMEISTER ⁽²⁾ ont permis d'en connaître la composition, elle contient :

81,3 % d'insaponifiable constitué principalement par un *hydrocarbure saturé*, f. 68°, avec un peu d'alcool *cérylique* et un *phytostérol*.

Par ailleurs, les acides suivants ont pu être identifiés :

Palmitique, stéarique, oléique, linolique et linolénique.

Plus récemment, dans une intéressante communication, HONNEYMANN ⁽³⁾ a comparé les principales caractéristiques de six variétés de cire de lin de provenances très diverses; il a montré ainsi que la densité, le point de fusion de même que les indices d'iode, d'acide et de saponification sont sensiblement constants.

Gossypium. — Les fibres qui recouvrent les graines, et qui constituent le coton, sont enduites d'une matière grasse solide appelée « cire de coton »; par extraction benzénique, FARGHER et PROBERT ⁽⁴⁾ l'ont isolée et analysée; ils ont identifié :

1° Un nouvel alcool : $C^{30}H^{62}O$, *alcool gossypilique*;

Les alcools : montanylique, $C^{28}H^{58}O$, cérylique $C^{26}H^{54}O$, carnaubique $C^{24}H^{50}O$;

Un mélange de phytostérols consistant principalement en *sitostérol* $C^{27}H^{56}O$.

2° Les acides : a) *Palmitique, stéarique et oléique* à l'état libre;

b) *Montanique, cérotique, palmitique, stéarique et un acide* $C^{34}H^{70}O$, à l'état de sels, surtout de sodium;

c) *Carnaubique, palmitique, stéarique et oléique* à l'état d'éthers.

Les auteurs ont constaté, en outre, que la proportion d'acides non saturés, libres ou combinés, était faible et que la majeure partie des hydrocarbures présents étaient liquides.

MANSCHKE ⁽⁵⁾ a complété encore ces connaissances en communiquant les résultats de l'analyse d'un coton du Texas ainsi que les constantes analytiques de cire de coton de diverses prove-

1. CROSS-BEVAN. *Bull. Soc. Ch.*, 1896, **47**, p. 189 (Alcool cérylique dans le lin).

2. HOFFMEISTER. *Ber. d. d. Chem. Ges.*, 1903, **36**, p. 1047 et *Bull. Soc. Chim.*, 1904, **32**, p. 88 (cire de lin).

3. W. HONNEYMANN. *Pharm. Journ.*, 1926, **117**, p. 157 et *Brit. Chem. Abst.*, 1926, B., p. 794 (Constants of flax-waxes).

4. R. FARGHER et E. PROBERT. *J. Textile Indust.*, 1923, **14**, p. 49 et *Brit. Chem. Abst.*, 1923, **47**, p. 1890 (The constituents of the benzene extract of American cotton).

5. R. MANSCHKE. *Monatsheft für Textil-Industrie*, 1930, n° 11.

nances : Upland, Mississipi et Égypte; comme pour le lin ces chiffres caractéristiques varient dans d'étroites limites malgré des origines différentes.

Eriodendron et Akon. — Par extraction au mélange alcool-benzène, MATTHES et STREICHER ⁽¹⁾ ont isolé la cire qui recouvre ces deux fibres et en ont donné les constantes qui sont presque les mêmes.

Elles indiquent une très forte proportion d'acides saturés et non saturés, libres et combinés, en même temps qu'un pourcentage minime d'hydrocarbures.

Cires de feuilles et de plantes entières.

Les travaux de MULDER ⁽²⁾ sur l'*herbe des prés*, les feuilles de *syringa* et de *vigne*, l'avaient amené à conclure que « le corps gras lié à la chlorophylle n'est pas autre chose que de la cire » et que « dans toutes les feuilles vertes il y a de la cire ». Les observations de cet auteur étaient basées seulement sur des aspects communs et surtout par comparaison des analyses faites par combustion. Si les résultats obtenus alors sont actuellement sans intérêt, les conclusions de MULDER se sont révélées parfaitement exactes au cours des nombreuses recherches suivantes :

Cire de Carnauba (*Copernicia cerifera*, Mart.). — Ce palmier croît en abondance dans l'Amérique du Sud; ses feuilles sont recouvertes d'une couche épaisse de cire qui se sépare facilement en écailles et qui fait l'objet d'une exploitation industrielle importante.

C'est une des cires végétales qui ont été le plus étudiées : LEWY ⁽³⁾, BÉRARD ⁽⁴⁾, STORY-MASKELYNE ⁽⁵⁾, VON PIEVERLING ⁽⁶⁾, KESSEL ⁽⁷⁾ ont fait à son sujet des communications qui résultaient d'observations partielles et souvent contradictoires, particulière-

1. H. MATTHES et L. STREICHER. *Arch. d. Pharm.*, 1913, **251**, p. 438 (Ueber kapok und Akon und ihre Bitterstoffe Wachse und Harze).

2. MULDER. Note 4, p. 49.

3. LEWY. *Loc. cit.*, note 3, p. 20.

4. BÉRARD. *Bull. Soc. Chim.*, 1868, **9**, p. 41.

5. STORY-MASKELYNE. *Bull. Soc. Chim.*, 1869, **42**, p. 82 et *Journ. of Chem. Soc.*, 1868, **7**, p. 87.

6. VON PIEVERLING. *Bull. Soc. Chim.*, 1869, **42**, p. 382 et 1877, **28**, p. 177.

7. KESSEL. *Ber. d. d. Chem. Ges.*, 1878, **41**, p. 2114.

ment en ce qui concerne la présence d'acide cérotique libre. Par la suite, les recherches approfondies de STURCKE (1) ont conduit cet auteur à donner à la cire de Carnauba les constituants suivants :

Alcool mélissique, $C^{30}H^{62}O$, P. F. : $85^{\circ}5$ (très forte proportion);

Un *alcool* $C^{27}H^{56}O$, P. F. : 76° , en petite quantité;

Un *alcool* $C^{33}H^{46}(CH^3OH)^2$, f. : $103^{\circ}5-103^{\circ}8$, déjà isolé par STORY-MASKELYNE;

L'*acide cérotique* $C^{26}H^{52}CO^2H$ (acide le plus abondant);

Un *acide* $C^{33}H^{47}CO^2H$, f. : $72^{\circ}5$, isomère de l'acide lignocérique;

Une *lactone* $C^{19}H^{32}\begin{matrix} \diagup CH^3 \\ \diagdown CO \end{matrix}O$, f. : $103^{\circ}5$, d'un oxyacide,

$C^{16}H^{28}\begin{matrix} \diagup CH^3OH \\ \diagdown COOH \end{matrix}$, se trouvant dans la portion la moins fusible;

Un *hydrocarbure*, f. : $59^{\circ}-59^{\circ}5$, en petite quantité, la proportion d'hydrocarbure dans cette cire ne dépassant pas 1 à 1,5 %.

Les travaux qui ont suivi cette belle étude de STURCKE n'ont fait que la résumer ou la mettre au point tout à fait : c'est ainsi qu'on trouve quelques détails intéressants dans les recherches de BUISINE (2), BERG (3) et LEYS (4) surtout en ce qui concerne les constantes et les méthodes d'analyse.

Enfin GASCARD (5), en opérant sur six échantillons différents de cire de Carnauba, a montré que l'alcool mélissique (dénommé actuellement alcool myricique) isolé par STURCKE n'était pas pur, son point de fusion exact étant 87° et non $85^{\circ}5$.

Cet examen de l'alcool myricique a été repris dernièrement par GOTTFRIED et ULZER (6); ces auteurs ont fixé à 45 % la proportion d'alcool myricique dans la cire de Carnauba pure; ils confirment, en outre, la présence de l'*heptacosane* $C^{27}H^{56}$, f. : $58^{\circ}5$.

1. STURCKE. Sur les principes contenus dans la cire de Carnauba : *Liebig's Annal. d. chemie*, 1884, **223**, p. 283-314 et *Bull. Soc. Chim.*, 1885, **43**, p. 389.

2. A. et B. BUISINE. *Travaux et mémoires, Faculté de Lille*, 1884, **4**, mémoire 4, p. 90.

3. R. BERG. Saponification de la cire de Carnauba : *Chem. Zeit.*, 1909, **33**, p. 885 et *Bull. Soc. Chim.*, 1910, **8**, p. 478.

4. A. LEYS. Cire d'abeilles et de Carnauba : *Bull. Soc. Chim.*, 1912, **41**, p. 1048 et *Revue « Les matières grasses »*, octobre 1912, janvier 1913.

5. A. GASCARD. *Thèse Faculté des sciences Paris*, 1920, p. 29.

6. S. GOTTFRIED et F. ULZER. *Chem. Umschau*, 1926, **33**, p. 144-145 et *Brit. Chem. Abstracts*, 1926, B. .. 743.

59° et recommandent le trichloréthylène pour séparer, après saponification, l'insaponifiable des acides gras.

Bryonia dioïca. — ÉTARD⁽¹⁾ a isolé de la cire provenant des feuilles de bryone une forte proportion d'un hydrocarbure saturé, f. : 69°, dont il donne comme formule $C^{22}H^{42}$ et pour lequel il propose le nom de *bryonane*.

Vitis vinifera Chasselas. — Dans la même communication que ci-dessus⁽¹⁾, ÉTARD donne des détails intéressants sur la manière dont il sépare et traite la cire qui se trouve sur les feuilles de vigne; il trouve qu'elle contient 8 % d'acides (acide *palmitique* principalement) et il identifie en outre :

Un alcool, $C^{17}H^{34}O$, f. : 74°, qu'il propose de nommer *vitol*;

Un glycol, $C^{22}H^{42}(OH)^2$, qu'il propose de nommer *vito-glycol*.

Medicago sativa. — En traitant 19 K^{es} de luzerne sèche par le sulfure de carbone à froid, ce même auteur⁽¹⁾ a obtenu 230 gr. d'extrait cireux solide constitué par :

50 gr. d'acides gras;

30 gr. de corps neutres solubles dans l'alcool et

150 gr. d'un alcool saturé $C^{22}H^{44}(OH)$, f. : 80°, pour lesquels il propose le nom de *médicagol*.

Erythroxylon coca. — HESSE⁽²⁾ donne les résultats d'analyses brutes de la cire provenant des feuilles de la coca de Java et y signale la présence de corps donnant les réactions caractéristiques des phytostérols.

Musa paradisiaca (Pisang)⁽³⁾. — Une couche épaisse de cire recouvre les feuilles de ce bananier de Java; elle fond à 70°-80° et est peu soluble dans les divers solvants (l'alcool en particulier). GRESHOFF et SACK⁽³⁾ la considèrent comme une combinaison de l'acide *sérique* de pisang $C^{22}H^{40}O^2$, f. : 71°, avec l'alcool *sérique* de pisang $C^{12}H^{24}O$, f. : 78°.

1. ÉTARD. C. R. Acad. Sc., 1892, **114**, p. 364.

2. O. HESSE. Zur Kenntniss der cocablätter : *Liebig's Annal. d. chemie*, 1892, **271**, p. 180.

3. M. GRESHOFF et J. SACK. Contribution à la connaissance des cires. *Rev. trav. chim. Pays-Bas*, 1901, **20**, p. 65-79 et *Bull. Soc. Chim.*, 1901, **25**, p. 979.

Usnea (espèces diverses). — Sur de nombreuses espèces et variétés de lichens HESSE ⁽¹⁾ a fait de longues recherches; il en a isolé une très grande quantité de corps nouveaux et particulièrement d'acides à poids moléculaires élevés; nous en citerons seulement quelques-uns :

Acide plicatique $C^{31}H^{36}O^9$, f. : 133°;

Acide alectorique $C^{28}H^{24}O^{13}$, f. : 186°;

Acide cocellique $C^{10}H^{13}O^4$, f. : 176°-177°;

Acide uncinatique $C^{33}H^{38}O^9$, f. : 212°.

Dans les différentes espèces d'usnéa l'auteur a trouvé les *acides usnarique* et *plicatique*.

Tous ces acides cristallisent généralement dans l'alcool en longues aiguilles.

Raphia ruffia. — Les feuilles de ce palmier qui est très commun dans l'île de Madagascar sont recouvertes d'une cire qu'on récolte en assez grande quantité. JUMELLE ⁽²⁾ en a donné quelques caractéristiques succinctes, entre autres son point de fusion : 82° et la proportion d'insoluble dans l'alcool : 10 %. Dans une étude plus complète, HALLER ⁽³⁾ indique qu'elle est constituée en majeure partie par un alcool ou plus probablement par un mélange d'alcools de composition moyenne $C^{20}H^{42}O$.

Æthusa cynapium. — POWER et TUTIN ⁽⁴⁾ ont étudié cette plante qui est connue également sous le nom de « petite ciguë ». Par épuisement à l'alcool chaud, puis par distillation du produit extrait dans la vapeur d'eau, les auteurs ont obtenu comme résidu un produit cireux vert, qu'ils ont traité par divers solvants et dans lequel ils ont identifié :

Le *pentatriacontane* $C^{35}H^{72}$, f. : 74°;

Un *phytostérol* $C^{28}H^{44}O$, f. 123°-124°.

Micromeria chamissonis. — Cette plante croît aux Etats-Unis, sur les côtes du Pacifique, sous forme d'une herbe ram-

1. O. HESSE. Contribution à la connaissance des lichens et de leurs principaux constituants. *Journ. für prakt. Chemie*, 1901, **62**, p. 430-480 et *Bull. Soc. Chim.*, 1901, **2**, p. 649.

2. JUMELLE. Le *Raphia Ruffia*, palmier à cire. *C. R. Acad. Sc.*, 1905, **141**, p. 1231.

3. A. HALLER. Sur la cire du palmier *Raphia Ruffia* et sur l'alcool arachidique. *C. R. Acad. Sc.*, 1907, **144**, p. 594.

4. F. B. POWER et F. TUTIN. Chemical examination of *Aethusa Cynapium*. *Journ. of Amer. Chem. Soc.*, 1905, **27**, p. 1461.

pante et odorante employée en médecine. POWER et SALWAY (1) ont isolé, dans la cire qui la recouvre, les produits suivants :

Le *xantomérol*, $C^{12}H^{10}O^2(OH)^2$, f. : 225° , donnant un dérivé diacétylé, f. : 116° , et représentant 0,2 % du poids de la plante sèche;

Le *micromérol*, $C^{22}H^{14}O^2(OH)$, $2H^2O$, f. : 277° , dont le dérivé acétylé fond à 188° (0,25 % du poids de la plante);

Le *microméritol*, $C^{20}H^{12}O^2(OH)^2$, $2H^2O$, f. 294° ; dérivés mono-acétylé, f. : 255° , diacétylé, f. : 204° (0,05 % du poids de la plante);

Le *carbure saturé* $C^{31}H^{64}$;

Un *Phytostérol* $C^{27}H^{46}O$, H^2O (très petite quantité) et les acides *palmitique* et *arachidique*.

Olea Europea. — En plus de l'écorce de cet arbre qu'ils ont étudié à part (voir précédemment p. 21), POWER et TUTIN (2) en ont analysé complètement les feuilles. En dehors de quelques corps gras déjà rencontrés dans les recherches similaires et qui constituent la majeure partie des matières cireuses, les auteurs ont isolé une nouvelle substance cristalline dont les propriétés particulières, longuement décrites, peuvent se résumer ainsi :

Après décoloration et cristallisation dans l'alcool chaud, ce produit, pour lequel le nom proposé est *oléanol*, se présente en très fines aiguilles soyeuses fondant à $303-304^{\circ}$ (sa purification est très difficile).

Après déshydratation à 110° , son analyse par combustion donne la formule : $C^{21}H^{30}O^2$; il cristallise avec une molécule d'eau.

Il donne avec le carbonate de sodium un sel sodé amorphe insoluble; par ailleurs, on peut obtenir les dérivés suivants :

a) Monoacétylé, f. : 258° ;

b) Diacétylé, f. : 310° ;

c. Le monométhyloléanol, $C^{20}H^{28}O(OH)(OCH^3)$, f. : 145° (après refroidissement, ce point de fusion s'établit ensuite à : $194^{\circ}-195^{\circ}$);

d) L'acétylméthyloléanol, $C^{20}H^{28}O^2(O.CH^3)(COCH^3)$, f. : 213° .

Les auteurs indiquent enfin que l'oléanol ne décolore pas une

1. F. B. POWER et A. H. SALWAY. Examen chimique du *Micromeria Chamissonis*. *Journ. of Amer. Chem. Soc.*, 1908, 30, p. 251-265 et *Bull. Soc. Chim.*, 1908, 4, p. 1153.

2. POWER et TUTIN. The constituents of Olive leaves. *Journ. of Chem. Soc.*, 1908, 93, p. 891.

solution chloroformique de brome, et, en attribuant à l'un des deux groupes hydroxyl des propriétés phénoliques, ils écrivent ainsi sa formule : $C^{21}H^{48}O(OH^2).H^2O$.

Lippia scaberrima (Sonder). — Cette plante est utilisée comme hémostatique dans le Sud-Africain; sa composition a été étudiée par POWER et TUTIN ⁽¹⁾, qui ont identifié dans la partie cireuse :

L'*Heptacosane* $C^{27}H^{56}$;

L'*Hentriacentane* $C^{31}H^{64}$;

Un *Phytostérol* $C^{27}H^{46}O$, f. : 134° ;

Des alcools non saturés de formule vraisemblable $C^nH^{2n-4}O$;

Les acides *arachique* et *linoléique*.

Les auteurs ont trouvé en outre une nouvelle substance cristallisée, le *lippianol*, f. : $300-308^{\circ}$, de formule $C^{24}H^{36}O^4$ et dont l'éther méthylique fond à 260° .

Étant donné l'écart de 8° dans le point de fusion, il est vraisemblable que ce dernier produit n'était pas tout à fait pur.

Coniferales. — Les cires de conifères ont été étudiées d'une façon très complète par BOUGAULT ⁽²⁾, qui a fait porter ses recherches sur les quatre espèces suivantes : *Juniperus sabina*, *Juniperus Communis*, *Picea excelsa*, *Thuya occidentalis*.

Par épuisement des feuilles sèches et broyées, avec de l'alcool à 80° , à l'ébullition, cet auteur ⁽³⁾ a isolé la partie restant insoluble dans ce solvant à froid; le produit obtenu, cristallisé en fines aiguilles, est purifié par lavages à l'éther jusqu'à ce que ce dissolvant ne se colore plus en vert, et il est ensuite soumis à de nouvelles cristallisations dans l'alcool à 95° .

Le résidu finalement obtenu est ce qui a constitué la cire brute sur laquelle les recherches sont effectuées; son point de fusion est compris entre 72° et 80° .

De multiples essais de séparation, avec divers solvants, en vue de la séparation de corps purs ayant échoué, c'est par sapo-

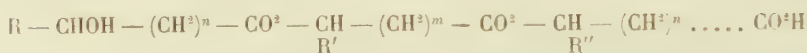
1. POWER et TUTIN. Etude chimique du *Lippia Scaberrima* (sonder) « Ben-kess-Ross ». *Arch. de Pharm.*, 1908, 245, p. 337-351, et *Bull. Soc. Chim.*, 1909, 6, p. 134

2. Nous prions M. le Professeur J. BOUGAULT d'agréer nos remerciements pour les renseignements qu'il a bien voulu nous donner à ce sujet.

3. J. BOUGAULT et L. BOURDIER. Sur les cires de conifères. Nouveau groupe de principes immédiats naturels. *Journ. de Ph. et Chim.*, 1909, 30, p. 10 et 1910, 1, p. 425.

nification que BOUGAULT et BOURDIER ont pu connaître la composition de cette cire ; ils ont constaté qu'elle est constituée essentiellement « par un nouveau groupe de principes immédiats : les *étholides* ».

Ce nouveau nom est donné par les auteurs à la combinaison d'acides alcools, identiques ou différents, associés suivant le mode exprimé par la formule suivante :



« De telle sorte que si, comme cela arrive, pensons-nous, avec les cires de conifères, tous les acides-alcools sont uniquement monoacides et monoalcooliques, chaque étholide contient une fonction acide libre, une fonction alcool libre et autant de fonctions éthers moins une qu'il y a de molécules acide-alcool associées. »

En saponifiant la cire brute par la soude alcoolique en excès à l'ébullition avec un réfrigérant à reflux pendant quatre à cinq heures, les auteurs ont séparé deux acides-alcools, inconnus jusqu'à ce jour :

L'acide junipérique ou acide 1.6-oxypalmitique :

$\text{CH}^3\text{OH} - (\text{CH}^2)^{14} - \text{CO}^2\text{H}$, f. : 95°, donnant un dérivé acétylé f. : 63° (le meilleur solvant de cet acide est l'alcool).

L'acide sabinique ou acide 1.2-oxylaurique :

$\text{CH}^3\text{OH} - (\text{CH}^2)^{10} - \text{CO}^2\text{H}$, f. : 84°, dont le dérivé acétylé fond à : 43° (l'alcool le dissout très facilement, mais le benzène, où il est très peu soluble à froid, convient surtout bien pour sa purification).

En 1914, BOUGAULT ⁽¹⁾ a signalé en outre la présence d'*acide thapsique* : $\text{CO}^2\text{H} - (\text{CH}^2)^{18} - \text{CO}^2\text{H}$, f. : 124°, en très faible proportion dans le *Juniperus sabina*.

Enfin beaucoup plus récemment, à la suite des travaux de RUZICKA ⁽²⁾ et de KERSCHBAUM ⁽³⁾, le Professeur BOUGAULT, en collaboration avec E. CATTELAÏN ⁽⁴⁾, a repris l'étude des acides juni-

1. J. BOUGAULT. Nouvelles recherches sur les cires de conifères. *Journ. de Ph. et Chim.*, 1911, **3**, p. 101.

2. RUZICKA. *Helvetica Chimica acta*, 1926, **9**, p. 230, 715 et 1008.

3. KERSCHBAUM. *Berich. d. d. Chem. Gesell.*, 1927, **60**, p. 902.

4. BOUGAULT et CATTELAÏN. Nouvelles recherches sur les étholides des cires de conifères. *Comp. Rend. Acad. Sc.*, 1928, **4**, p. 1746.

périque et sabinique. Les recherches des auteurs étrangers permettaient de voir, en effet, que ce premier acide peut servir comme base de préparation de composés à odeur de musc ; il aurait donc été intéressant d'en trouver une source naturelle abondante. Malheureusement les travaux de BOUGAULT, qui ont porté sur trois nouvelles espèces de pin, ont montré, comme pour les premières, une proportion vraiment trop faible de ces nouveaux acides-alcools.

Par ailleurs, un travail intéressant se rapportant à la cire d'aiguilles de pin a été effectué par KAUFMANN et FRIEDEBACH ⁽¹⁾ ; ces auteurs ont analysé la cire complète (f. : 64°-65°) obtenue par divers solvants, et ils ont identifié :

- a) Les alcools cétylique, cérylique et myricique ;
- b) Les acides stéarique et palmitique, sous forme d'éthers ;
- c) Les acides hydroxypalmitique, abiétique et oléique ;
- d) Des phytostérols.

Les auteurs se sont occupés plus particulièrement de l'acide abiétique qui doit se trouver dans cette cire de pin à l'état d'abietate de cétyl (f. : 40°) et de myricyl.

Rumex ecklonianus, MEISNER. — Le produit cireux extrait de cette herbe a été analysé par TUTIN et CLEVER ⁽²⁾ qui ont isolé :

- De l'alcool cérylique, f. : 75° ;
- Un phytostérol, $C^{30}H^{50}O$;
- De l'ipuranol $C^{23}H^{38}O^2(OH)^2$, f. : 285-290° (dérivé acétylé, f. : 162°) en petite quantité ;
- Des acides palmitique, stéarique, oléique, linolique et isolinolique.

Prunus serotina, EHRHART. — Après l'étude de la cire recouvrant l'écorce de cet arbre (voir précédemment page 21), les mêmes auteurs, POWER et MOORE ⁽³⁾ ont fait des recherches très complètes sur les constituants des feuilles.

Par épuisement avec l'alcool chaud puis entraînement par la

1. H. P. KAUFMANN et M. FRIEDEBACH. A variety of wax from pine-needles and certain abietic esters. *Journ. of soc. of Chem. ind.*, 1922, 41, p. 598 A. D'après : *Berich. d. d. Chem. Gesell.*, 1922, 55, p. 1508-1517.

2. F. TUTIN et H. CLEVER. The constituents of *Rumex Ecklonianus*. *Journ. of Chem. Soc.*, 1910, 97, p. 40.

3. POWER et MOORE. The constituents of the leaves of *Prunus Serotina*. *Journ. of Chem. Soc.*, 1910, 97, p. 1099.

vapeur d'eau du produit obtenu, ils isolèrent comme résidu un solide ciréux vert foncé représentant 5,5 % du poids des feuilles sèches et dans lequel ils identifièrent :

L'hentriacontane, f. : 68-69°, $C^{31}H^{64}$;

Le pentatriacontane, f. : 74-75°, $C^{35}H^{72}$;

L'alcool cérylique, f. : 79°, $C^{37}H^{76}O$;

De l'ipuranol en petite quantité;

Les acides palmitique, stéarique, linolique et isolinique;

Et une nouvelle substance cristalline que les auteurs appellent *prunol*.

Ce produit, longuement décrit par les auteurs, a les caractéristiques suivantes :

Il cristallise dans l'alcool dilué en fines aiguilles, f. : 275-277°, et donne avec le carbonate de sodium un sel solé, insoluble dans l'eau mais facilement soluble dans l'alcool fort ou dilué; l'analyse de ce sel, la combustion du produit et le dosage de l'eau permettent de déterminer sa formule : $C^{31}H^{60}O \cdot OH^+$, H^+O . Il provoque la réaction classique de LIEBERMANN pour les phytostérols.

On peut obtenir les dérivés suivants :

Le monoacétylprunol, $C^{31}H^{60}O^2(OH)CO.CH^3$, f. : 290°.

Le diacétylprunol, $C^{31}H^{60}O^2(CO.CH^3)_2$, f. : 300°.

Le monométhylprunol, $C^{31}H^{60}O(OH)O.CH^3$, f. : 110-115° après dessiccation à 100° et cristallisation dans l'alcool absolu le point de fusion devient : 164-165°).

L'acétylméthylprunol, $C^{31}H^{60}O^2(O.CH^3)CO.CH^3$, f. : 235°.

Les auteurs concluent en disant que le *prunol* se rapproche beaucoup, par ses propriétés chimiques, de l'*oleanol* isolé précédemment par POWER et TUTIN des feuilles d'olivier (voir p. 28); il s'en différencie cependant par des points de fusion sensiblement différents aussi bien pour les deux corps que pour les mêmes dérivés.

Eriodictium angustifolium. Dans l'extrait ciréux provenant des feuilles de cet arbre, POWER et TUTIN (1) ont réussi à isoler trois nouvelles substances de nature phénolique :

L'ériodictyol, $C^{18}H^{18}O^3$, f. : 267°; l'homo-ériodictyol,

$C^{16}H^{16}O^4$, f. : 223° et des traces d'un autre corps

auquel les auteurs donnent la formule $C^{16}H^{16}O^4$.

1. POWER et TUTIN. *Proc. Amer. Pharm. Assoc.*, 1906, 54, p. 352 et *Bull. Soc. Chim.*, 1906, 4, p. 175.

Ces recherches ont été reprises, quelques années après, par TUTIN et CLEVER ⁽¹⁾ qui, en plus des deux premiers corps, ont obtenu une plus grande quantité du troisième appelé alors : *chryso-érior*, $C^{16}H^{12}O^6$, f. : 337° (dérivé triacétylé, f. : 211-212°).

En outre, ils ont séparé deux autres substances :

le *xanto-éridol*, $C^{18}H^{14}O^7$, f. : 258° (dérivé triacétylé, f. : 175-176°) et l'*éridonol*, $C^{19}H^{18}O^7$, H^2O , f. : 199° (dérivé tétracétylé, f. : 131°).

Withania somnifera. — Dans le même article où POWER et SALWAY (voir p. 17) donnent les constituants du revêtement cireux des racines de cette plante, les auteurs communiquent les résultats du même travail effectué alors sur les feuilles et les tiges ; ils ont réussi à isoler :

De l'*hentriacontane*, $C^{31}H^{64}$;

Un *phytostérol*, $C^{27}H^{46}O$, f. : 133°;

Un mélange d'*acides gras*;

De l'*ipuranol*;

Un nouvel alcool monoatomique, le *somnirol*, $C^{32}H^{42}O^6(OH)$ se décomposant à 205°;

Et un nouvel alcool diatomique, le *somnitol*, $C^{32}H^{44}O^6(OH)^2$ qui se décompose vers 250°.

Cluytia similis. — Cette plante de l'Afrique Méridionale a été étudiée par TUTIN et CLEVER ⁽²⁾ qui ont identifié les produits suivants dans la cire qui la recouvre :

1° Du *triacontane*, $C^{30}H^{62}$;

2° Des *acides palmitique, stéarique et cérotique* avec une petite quantité d'*acides non saturés*;

3° Un nouvel *acide gras* : l'*acide cluytinique*, $C^{31}H^{42}O^2$, f. : 69°;

4° Un nouvel *éther* : le *cluytinate de cluytyle*, $C^{49}H^{78}O^4$, f. : 76°5 ;

5° L'*alcool cluytylique*, $C^{28}H^{38}O$, f. : 82°5 ;

6° Un nouvel alcool : le *cluytianol*, $C^{29}H^{46}O(OH)^4$, f. : 300-305°, isomérique avec l'*ipuranol* auquel il

1. TUTIN et CLEVER. Examen chimique de l'Eriodictyon. *Journ. of Chem. Soc.*, 1909, 95, p. 81-87 et *Bull. Soc. Chim.*, 1910, 8, p. 327.

2. F. TUTIN et H. CLEVER. The constituents of Cluytia similis. *Journ. of Chem. Soc.*, 1912, 401, p. 2221-2234 et *Bull. Soc. Chim.*, 1913, 44, p. 379.

ressemble ; le tétracétylcluytianol fond à 160° et le tétrabenzoylcluytianol à 192° ;

7° Un nouveau *phytostérol* : le *cluytiastérol*, $C^{37}H^{60}O$, f. : 159° .

Quercus coccifera. — DIMROTH et SCHEURER¹⁾ ont isolé du kermès une cire (f. : 81°) qu'ils ont identifiée avec le *cérotate de céryle*.

Zygadenus intermedius. — Les feuilles de cet arbre ont été épuisées en masse par l'alcool et dans la partie cirreuse obtenue HEYL et HEPNER²⁾ ont pu isoler :

- Des *acides cérotique, oléique, linolique et isolinolique* ;
- Un *carbure* qui doit être l'*hentriacontane* ;
- Un *alcool* du type *ipuranol* ;
- Un *phytostérol*.

Solanum angustifolium. — TUTIN et CLEVER³⁾ ont opéré sur les feuilles, les rejets et les fleurs de cette plante provenant du Pérou : ils ont épuisé par l'alcool 30 K^m de matières sèches et dans la résine verte ou cire, finalement obtenue, ils ont trouvé :

- a) Des *acides cérotique, cluytinique, palmitique, stéarique, linolique et isolinolique*, avec, en même temps, une petite quantité d'*acide mélissique*, $C^{30}H^{60}O^2$, et son homologue inférieur, $C^{28}H^{56}O^2$;
- b) Du *triacontane*, $C^{30}H^{62}$;
- c) Un *phytostérol*, $C^{27}H^{46}O$.

Daviesia latifolia. — Les feuilles et les tiges de cet arbrisseau ont été étudiées par POWER et SALWAY⁴⁾ qui ont pu identifier dans la matière cirreuse extraite :

- De l'*hentriacontane*, $C^{31}H^{64}$, f. : $67-68^{\circ}$;
- De l'*alcool myricique*, $C^{30}H^{62}O$, f. : $82-83^{\circ}$;
- Un *phytostérol*, $C^{27}H^{46}O$, f. : $135-136^{\circ}$;
- Un mélange d'*acides palmitique, stéarique et linolique*.

1. O. DIMROTH et W. SCHEURER. Sur la matière colorante du kermès. *Bull. Soc. Chim.*, 1913, **14**, p. 1285, d'après : *Liebig's Annal d. Chemie*, 1913, **399**, p. 43-61.

2. F. W. HEYL et E. F. HEPNER. Sur quelques constituants des feuilles du *Zygadenus intermedius*. *Bull. Soc. Chim.*, 1913, **14**, p. 1207, d'après : *Journ. of Amer. Chem. Soc.*, 1912, **35**, p. 803-811.

3. F. TUTIN et H. CLEVER. Les constituants du *Solanum angustifolium*. *Bull. Soc. Chim.*, 1914, **16**, p. 665, d'après : *Journ. of Chem. Soc.*, 1914, **105**, p. 559-576.

4. POWER et SALWAY. The constituents of the leaves and stems of *Daviesia Latifolia* *Journ. of Chem. Soc.*, 1914, **105**, p. 774 et *Bull. Soc. Chim.*, 1914, **16**, p. 638.

Arctostaphylos uva ursi. — Le revêtement cireux des feuilles de cette plante n'a été que peu étudié; cependant TROMMSDORF ⁽¹⁾, le premier, en traitant par l'éther l'extrait alcoolique des feuilles, a réussi à isoler un corps cristallisé en aiguilles brillantes qu'il appelle *urson* et dont il a déterminé la formule : $C^{30}H^{48}O^3$, f. : 263-266°.

DODGE ⁽²⁾, après GINTL ⁽³⁾, a repris cette étude et indiqué pour l'*urson* le p. f. : 285° en précisant qu'il donnait un dérivé diacétylé et monoacétylé; le comparant alors au *caryophyllin* ($C^{29}H^{48}O^3$, f. : 310°) isolé pour la première fois par LODIBERT ⁽⁴⁾ dans les clous de girofle, cet auteur montre la similitude absolue de leurs propriétés chimiques.

Nota. — Il serait intéressant de comparer ces corps à l'oléanol et au prunol précédemment cités.

Hyenanche globosa, Lamb. — HENRY ⁽⁵⁾ a extrait de cette Euphorbiacée d'Afrique du Sud une cire vert foncé en épuisant par le chloroforme les feuilles et tiges séchées. Après décoloration par le noir animal et plusieurs cristallisations dans l'alcool et dans l'acétate d'éthyl, il a réussi à isoler :

1° Un nouvel *alcool saturé* $C^{24}H^{40}OH$, f. : 82°-83° (dérivé acétylé, f. 75°);

2° Un *nouveau produit* se présentant après cristallisation dans l'acétate d'éthyl bouillant en longues aiguilles brillantes, f. : 265°; ce corps donne les réactions caractéristiques des phytostérols et un dérivé acétylé qui fond à 244°. L'auteur n'a pas poussé plus loin l'étude de ce corps et émet seulement la supposition que c'est un nouveau phytostérol appartenant à la série de formule générale $C^uH^{2n-10}O$ dont les termes extrêmes actuellement connus sont l'*alcornol* ⁽⁶⁾ $C^{22}H^{34}O$ et l'*amyrin* ⁽⁷⁾ $C^{30}H^{50}O$.

1. TROMMSDORF. *Arch. Pharm.*, 1884, 80, p. 273.

2. D. DODGE. The isomerie lactones, Caryophyllin and Urson. *Journ. of Amer. Chem. Soc.*, 1918, 40, p. 1917.

3. H. GINTL. Ueber das Urson. *Monat. für Chem.*, 1893, 14, p. 255 à 269.

4. LODIBERT. Sur la matière cristalline du girofle. *Journ. Pharm. et Chim.*, 1825, 2, p. 101.

5. THOMAS ANDERSON HENRY. Hyenanchin and other constituents of Hyenanche Globosa. *Journ. of Chem. Soc.*, 1920, 97, p. 1619.

6. HARTWICH et DÜNNENBERGER. *Arch. Pharm.*, 1900, 238, p. 348.

7. WINDAUS et WELSCH. *Arch. Pharm.*, 1908, 246, p. 506.

Palaquium treubii. — La cire de palaquium étudiée par GASCARD ⁽¹⁾ provenait de l'épuisement par le toluène des feuilles du *Palaquium Treubii*, arbre cultivé à Java ; c'est donc bien une cire de feuilles et non pas une cire de graines comme l'indique ROUSSEAU ⁽²⁾ dans sa thèse ; malheureusement, la petite quantité de cire du palaquium remise par JENGLEISCH au professeur GASCARD n'a pas permis à ce dernier d'en faire une étude complète : les principales caractéristiques trouvées sont les suivantes :

Masses vertes friables ; f. : 84°-85°, renfermant plus de 50 % d'alcools libres représentés surtout par le *laccérol*, alcool primaire $C^{23}H^{46}O$, f. : 89°.

En outre, les indices de saponification et d'iode sont respectivement 48 et 90.

Algae. — Bien que ROUSSEAU ait classé la cire d'algues avec les cires fossiles ou minérales, nous avons trouvé plus juste de la rattacher aux cires végétales, par suite des nombreux points communs botaniques entre les algues et d'autres végétaux précédemment étudiés.

PSCHORR et PFAFF ⁽³⁾ ont extrait la cire d'algues de certains charbons bitumineux par le benzène ou la pyridine ; puis, après fractionnement (par l'éther et l'acétone) et saponification, ils ont pu isoler :

- 1° L'alcool cérylique $C^{25}H^{54}O$, f. : 79° (dérivé acétylé, f. : 65° ;
- 2° L'alcool myricylique $C^{30}H^{62}O$, f. : 88° (dérivé acétylé, f. : 70°) ;
- 3° L'acide $C^{30}H^{60}O^2$, f. : 63°,5 (dérivé éthylique, f. : 66°,5) ;
- 4° Une substance, f. : 244° dont la formule a semblé devoir être : $C^{31}H^{70}O^2$.

Plus récemment, TSUYJIMOTO (4), un Japonais, a étudié l'extract étheré provenant de sept espèces d'algues ; il a trouvé dans tous des acides non saturés.

1. GASCARD. *Thèse Faculté des Sciences Paris*, 1920, p. 46.

2. Nous remercions M. le professeur GASCARD de ces renseignements inédits.

3. ROUSSEAU. *Thèse Faculté de Pharmacie, Paris*, 1925, p. 60.

4. R. PSCHORR et J. K. PFAFF. Contribution à l'étude de la cire d'algues retirée de certains charbons bitumineux. *Bull. Soc. Chim.*, 1921, 30, p. 76, d'après *Berich. d. d. Chem. Ges.*, 1920, 53, p. 2147-2162.

5. M. TSUYJIMOTO. Présence d'acides fortement non saturés dans les algues. *Journ. Pharm. et Chim.*, 1926, 3, p. 568, d'après *Brit. Chem. Abst.*, 1925, 128, p. 778.

Cet auteur a identifié en outre dans l'espèce *Laminaria japonica*, l'acide $C^{22}H^{36}O^2$ (dérivé bromé $C^{22}H^{36}O^2Br^2$) et dans le *Sargassum sagamiunum* le même acide ainsi qu'une trace d'acide *chupanodonique* $C^{22}H^{44}O^2$. Ces acides ont été précipités sous forme de dérivés polybromés insolubles dans l'éther, puis régénérés de cette combinaison par réduction.

Cires de graines et de fruits.

Sorbus aucuparia. — Dans l'article, déjà cité à diverses reprises, de MULDER, en 1844, on trouve quelques caractéristiques du corps cireux obtenu par traitement à l'éther des baies de sorbier.

Cet auteur a reconnu qu'il est partiellement saponifiable par les alcalis et qu'il est moins soluble dans l'alcool que dans l'éther; il donne en outre une analyse globale, par combustion, qui est sans intérêt. Ce travail sur la cire de baies de sorbier est donc à reprendre en entier.

Papaver somniferum. — DESCHAMPS, pharmacien à Avallon, a signalé ⁽¹⁾ le premier la présence d'une couche de matières cireuses sur les capsules de pavot; cette cire, extraite en même temps que le suc végétal, se trouve donc en quantité notable dans l'opium.

Après purification, HESSE ⁽²⁾ l'a analysée et a reconnu qu'elle est formée principalement par de l'alcool cérylique combiné aux acides cérotique et surtout palmitique.

Plus récemment, RAKSHIT ⁽³⁾ a complété nos connaissances sur la cire de pavot, particulièrement par l'étude de ses caractéristiques.

Vitis vinifera. — La cire qui recouvre la peau de raisin a été extraite en quantité suffisante par ETARD ⁽⁴⁾ pour bien en examiner la constitution; cet auteur a reconnu que cette matière cireuse comprend 85 % d'acides gras (palmitique principale-

1. DESCHAMPS. Sur les pommades et sur la cire. *Journ. de Pharm. et Chim.*, 1843, 4, p. 205.

2. O. HESSE. Sur la cire de l'opium. *Journ. de Pharm. et Chim.*, 1871, 13, p. 448. d'après *Berich. d. d. Chem. Ges.*, 1870, 3, p. 637.

3. RAKSHIT. Opiumwachs. *Chem. Centralblatt*, 1919, 1, p. 958.

4. A. ETARD. *C. R. Acad. Sc.*, 1891, 114, p. 231 et 1892, 114, p. 364.

ment), en même temps qu'un alcool polyatomique nouveau qu'il nomme : *œnocarpol* : $C^{20}H^{40}O$, H^{40} et dont il donne les caractéristiques suivantes :

- a) Longues aiguilles par cristallisation dans l'éther, f. : 304° ;
- b) Dérivé acétylé, f. : 215° ;
- c) Il peut donner un sel de K, d'Ag ou de Pb.

Nota. — Ce corps semble être proche de l'oléanol et du prunol précédemment décrits.)

Vers la même époque, une autre étude, faite par SEIFERT⁽¹⁾ sur la cire de raisin, a confirmé, tout au moins partiellement, les travaux d'ETARD en signalant la présence des corps suivants :

Alcools *cérylique* et *myricique*.

Acides *palmitique* et *cérotique*.

Un alcool nouveau dénommé *vitin* par l'auteur : $C^{20}H^{40}O.OH$, f. : $250-255^{\circ}$ donnant le *monoacétylvitin*, f. : 239° ainsi que des sels d' NH^4 , Ca, Cu, Pb et Ag. Ce vitin semble avoir des propriétés identiques à celles de l'œnocarpol d'ETARD.

Myrtus communis. — SMITH et WADE⁽²⁾ ont traité les baies de myrte par l'éther de pétrole; ils ont ainsi extrait une cire dont ils ont déterminé les caractéristiques suivantes :

P. f., en degrés.	48,1
P. S., en degrés.	45
Indice de saponification.	247
Indice d'iode (HUBL).	3,9
Indice de REICHERT-MEISSL	0,5
Indice d'acide	30,7

Parmi les constituants, ces auteurs ont simplement identifié l'*acide palmitique* en concluant à l'absence d'acides stéarique et oléique.

Coffea arabica. — La matière cireuse qui recouvre complètement les grains de café peut être isolée lors de l'extraction de la caféine. Elle a été étudiée par MEYER et ECKERT⁽³⁾ qui ont identifié une forte proportion d'*acide carnaubique* et un nouvel alcool

1. W. SEIFERT. Ueber vitin und den Wachskörper der Traubenbeeren amerikanischen Reben und deren Hybriden. *Monat. für Chem.*, 1893, **14**, p. 719.

2. SMITH et WADE. The analytical constants and composition of myrtle-wax. *Journ. of Amer. Chem. Soc.*, 1903, **25**, p. 629.

3. MEYER et ECKERT. Ueber das fette öl und das wachs der kaffeebohnen. *Monatsh. für Chem.*, 1910, **31**, p. 1227-1251.

cristallisé, f. : 232°, qui présente les réactions caractéristiques des phytostérols.

Semen-contrà (d'*Artemisia maritima*). — KLOBB, GARNIER et EHRWEIN ⁽¹⁾, en mettant à digérer 4 K^{os} 600 de ces graines dans l'éther de pétrole, ont obtenu, par concentration du solvant, un produit cireux dans lequel ils ont identifié après plusieurs cristallisations dans l'acétone : un *carbure* C³²H⁶⁶, f. : 55°-58° (ce produit n'était certainement pas pur).

Citrullus colycinthis. — Les fruits de coloquinte, après séchage, ont été traités par l'éther et le produit cireux obtenu a été examiné par POWER et MOORE ⁽²⁾; ces auteurs ont pu isoler :

De l'*hentriacontane* C³¹H⁶⁴, f. : 68°;

Un *phytostérol* C²⁷H⁴⁶O, f. : 160-162°;

Des acides *palmitique, stéarique, oléique et linoléique*.

Ecballium elaterium. — Le traitement de 27 K^{os} de ces fruits frais par l'alcool a permis d'obtenir 45 gr. d'une matière cireuse verte dans laquelle POWER et MOORE ⁽³⁾ ont identifié :

1° De l'*hentriacontane* C³¹H⁶⁴, f. : 68°;

2° Un *phytostérol* C²⁷H⁴⁶O, f. : 148°;

3° Une substance, f. : 258°-260°, que les auteurs supposent être de l'*ipuranol* C²³H³⁸O²(OH)²;

4° Un mélange d'*acides gras* non séparés.

Malus (espèces diverses). — Parmi les fruits, c'est la matière cireuse recouvrant les pommes qui a été le plus étudiée :

En 1893, SEIFERT ⁽⁴⁾ en traitant des peaux sèches de pommes par le chloroforme obtient une cire, f. : 64°, et un corps cristallisé, f. : 234°, qui ressemble au *vitin* extrait précédemment des peaux de raisin (*vitis vinifera*, p. 37) par le même auteur.

En 1911, THOMAE ⁽⁵⁾ traite par l'éther des peaux de pomme et

1. T. KLOBB, J. GARNIER et R. EHRWEIN. Sur quelques hydrocarbures d'origine végétale. *Bull. Soc. Chim.*, 1910, 7, p. 940.

2. POWER et MOORE. The constituents of colocynth. *Journ. of Chem. Soc.*, 1910, 97, p. 99.

3. POWER et MOORE. Les constituants des fruits d'*Ecballium Elaterium*. *Bull. Soc. Chim.*, 1910, 8, p. 1529, d'après *Journ. of Chem. Soc.*, 1909, 95, p. 1985-1993.

4. SEIFERT. Ueber die in einigen Früchten resp. deren Fruchtschalen vorkommenden Wachstumsstoffe. *Landwirtsch. Vers. Sta.*, 1895, 14, p. 29.

5. THOMAE. Zur Kenntnis der Apfelbestandteile. *Journ. für Prakt. chem.*, 1911, 84, p. 247.

obtient une substance cristallisée fondant vers 200°, qu'il recon-
nut par la suite (1), comme un produit impur, constitué par le
mélange d'un produit cireux fondant à 68°5 avec une substance
cristallisée ayant un point de fusion beaucoup plus élevé.

En 1920, POWER et CHESNUT (2), en déterminant les constituants
odorants de plusieurs variétés de pommes, obtiennent en même
temps un hydrocarbure saturé qu'à cause du point de fusion : 63°,
ils supposent être du triacontane pas absolument pur.

Cette même année MOLISCH (3), sur la variété de *Malus coro-
naria*, signale la présence d'une matière cireuse dont il ne donne
aucune caractéristique.

Enfin en 1923, C. SANDO (4), a fait paraître une étude très com-
plète et très intéressante sur le revêtement cireux des pommes.
Les peaux sèches, provenant des deux variétés suivantes :
BEN DAVIS et BLACK BEN DAVIS, ont été épuisées par l'éther de
pétrole, puis par l'éther ordinaire. Le premier solvant a permis
d'isoler du triacontane $C^{30}H^{62}$, f. : 63°5-64°, et de l'heptacosanol
 $C^{27}H^{56}O$, f. : 81°-81°5, aucun autre corps n'ayant pu être identifié
dans les fractions à points de fusion intermédiaires, les quantités
de produit étant trop faibles. Le deuxième solvant a dissout une
assez grande quantité d'une nouvelle substance cristalline que
l'auteur a dénommée *malol* et qui présente les caractéristiques
suivantes :

Ayant pour formule $C^{30}H^{58}O^2$, il cristallise dans l'alcool absolu
en aiguilles prismatiques très brillantes, f. : 284°-285°. Il donne
les dérivés suivants :

Le monoacétylmalol $C^{30}H^{57}O^2(CO.CH^3)$, f. : 199°-200° ;

Le diacétylmalol $C^{30}H^{56}O^2(CO.CH^3)^2$, f. : 279°-281° ;

Le monométhylmalol $C^{30}H^{57}O^2(CH^3)$, f. : 170°-5-171°5 ;

L'acétylméthylmalol $C^{30}H^{56}O^2(CH^3.CO.CH^3)$, f. : 243°-244° ;

Un sel de sodium monosodé : $C^{30}H^{57}O^2Na$.

Enfin le *malol* présente la réaction caractéristique de LIEMER-
MANN-SALKOWSKI pour les phytostérols.

Ces diverses propriétés permettent de rapprocher le malol de

1. THOMAE. Contribution à la connaissance des constituants de la pomme.
Bull. Soc. Chim., 1913, 44, p. 782, d'après *Journ. für Prakt. Chem.*, 1913, 87, p. 142.

2. POWER et CHESNUT. The odorous constituents of apples. Emanation of
acetaldehyde from the ripe fruit. *Journ. of Am. Chem. Soc.*, 1920, 42, p. 1509.

3. MOLISCH. Beiträge zur mikrochemie der Pflanze. *Ber. bot. ges.*, 1920, 38, 299.

4. Charles SANDO. Constituents of the wax-like coating on the surface of
Apple. *Journ. of biol. chem.*, 1923, 56, p. 457, et *Journ. de Pharm. et Ch.*, 1925, 4,
p. 263.

l'urson, du *caryophyllin* et du *gentiol* dont il se distingue cependant par les points de fusion très différents des mêmes dérivés. Les points de comparaison sont beaucoup plus grands entre le *malol*, l'*oléanol* et le *prunol* précédemment étudiés (*Olea Europea*, p. 28, et *Prunus serotina*, p. 31), ce qui permet de considérer le *malol* comme un homologue inférieur de ces deux alcools isomères, de même formule générale $C^nH^{2n} - 12O^3$.

Humulus lupulus. — POWER et TUTIN ⁽¹⁾ ont opéré sur 25 K^o de houblon frais du Kentish. Après épuisement par l'alcool chaud et entraînement de l'extrait obtenu par la vapeur d'eau, les auteurs ont obtenu comme résidu un produit cireux dans lequel ils ont identifié :

- 1^o De l'*hentriacontane* $C^{31}H^{64}$;
- 2^o De l'*alcool cérylique* $C^{27}H^{50}O$;
- 3^o Un *phytostérol* $C^{27}H^{46}O$;
- 4^o Un mélange d'acides gras comprenant en particulier un peu d'*acide arachidique* $C^{20}H^{40}O^2$, f. : 62°5-63°, et d'*acide chuytinique* $C^{21}H^{42}O^2$, f. : 69°, en même temps que son *éther méthylrique*, f. : 47°, avec, en outre, de l'*acide linolique* ;
- 5^o Deux nouvelles substances phénoliques cristallisées : l'*humulol* $C^{17}H^{14}O^4$, f. : 196°, et le *xanthohumul* $C^{12}H^{14}O^3$, f. : 172°.

Cires de fleurs.

Anthemis nobilis. — Ces fleurs, appelées communément fleurs de camomille romaine, ont été examinées d'abord par CAMBOULISES ⁽²⁾ qui établit qu'elles sont recouvertes de cire où l'on peut identifier un nouvel acide, « acide anthémique », qui était certainement un corps impur.

En étudiant le même produit, NAUDIN ⁽³⁾ prétend avoir isolé un nouveau carbure de la forme C^nH^{2n} : l'*anthémène* $C^{18}H^{36}$, f. : 63°-64°, mais KLOBB, GARNIER et EHRWEIN démontrèrent par la suite ⁽⁴⁾ que

1. POWER et TUTIN. Les constituants du houblon. *Bull. Soc. Chim.*, 1913, **44**, p. 1309, d'après *Journ. of Chem. Soc.*, 1913, **103**, p. 1267-1292.

2. CAMBOULISES. *Journ. Pharm. et Ch.*, 1871, **14**, p. 337.

3. L. NAUDIN. *Bull. Soc. Chim.*, 1884, **41**, p. 483.

4. KLOBB, GARNIER et EHRWEIN. Sur quelques hydrocarbures d'origine végétale. *Bull. Soc. Chim.*, 1910, **7**, p. 940.

ce corps était impur et que le carbure qui se trouve dans la fleur de camomille est saturé : $C_{27}H_{52}$, f. : 64° ; KLOBB avait isolé auparavant (1) un nouvel alcool : l'*anthestérine*, présentant les caractéristiques des phytostérols et sur lequel il fit à nouveau des communications en 1909 (2) et 1911 (3), le nom définitivement adopté étant : *anthestérol* avec la formule : $C_{27}H_{52}O$, f. : 195° .

Enfin plus récemment, POWER et BROWNING (4) ont fait une étude complète sur les fleurs de camomille provenant de Belgique. Par épuisement à l'éther de pétrole et saponification du résidu obtenu après entraînement par la vapeur d'eau, les auteurs ont pu isoler :

1° Du triacontane $C_{30}H_{62}$, f. : 64° - 65° ;

2° Les acides cérotique, stéarique, palmitique, oléique et linolique ;

3° Un nouveau phytostérol : le *taraxastérol* $C_{28}H_{52}OH$, f. : 217 - 219° .

POWER et BROWNING estiment que l'anthestérol précédemment décrit par KLOBB devait être un mélange où prédominait le taraxastérol.

Arnica montana (Linné). — En épuisant des fleurs d'arnica par l'éther de pétrole, c'est BÖRNER (5) qui, le premier, a fait connaître la présence d'un carbure saturé $C_{27}H_{52}$, f. : 63° . KLOBB, GARNIER et EHRWEIN (6) confirmèrent ensuite la présence de ce carbure pour lequel ils trouvèrent comme p. f. : 62° après des séries de cristallisations dans l'éther ou dans l'acétone. Auparavant, KLOBB (7) avait étudié un autre corps extrait de cette même fleur : l'*arnidiol*, qui présentait des points communs avec l'antestérol des fleurs de camomille ; malheureusement, il ne semble pas que l'auteur se soit trouvé en présence de corps purs.

Pyrethrum. — C'est la fleur du *chrysanthemum cinerariaefolium*,

1. T. KLOBB. L'anthestérine, nouvelle cholestérine végétale. *Bull. Soc. Chim.* 1902, 27, p. 4229.

2. T. KLOBB : L'anthestérol et ses modifications. *Ann. Chim. et Phys.*, 1909, 18, p. 135.

3. T. KLOBB. *C. R. Acad. Sc.*, 1911, 152, p. 327.

4. POWER et BROWNING. The constituents of the flowers of *Anthemis Nobilis*. *Journ. of Chem. Soc.*, 1914, 105, p. 1829, et *Bull. Soc. Chim.*, 1915, 18, p. 68.

5. BÖRNER. Carbures dans l'Arnica : *Gazet. Chim. ital.*, 1889, 19 et Ueber die Bestandtheile der Blüthen von *Arnica montana*. *Dissertation Erlangen*, 1892.

6. KLOBB, GARNIER et EHRWEIN. Note 4, p. 41.

7. KLOBB. *Bull. Soc. Chim.*, 1906, 35, p. 741.

pulvérisée, qu'on récolte en Perse et en Dalmatie, qui est vendue dans le commerce sous le nom de poudre insecticide de pyrèthre.

MARINO-ZUCO ⁽¹⁾, en épuisant ces fleurs par l'éther, a obtenu un produit cireux dans lequel il a pu identifier les deux corps suivants :

- a) Un *carbure saturé*, f. : 64°, obtenu en belles paillettes après des cristallisations répétées et qui doit être le triacontane $C^{30}H^{62}$;
- b) Un *phytostérol* $C^{28}H^{48}O$, f. : 283°, présentant les réactions caractéristiques de cette catégorie de corps et donnant un dérivé acétylé, f. : 223° et un dérivé benzoilé, f. : 246°.

Gentiana verna. — GOLDSCHMIEDT et JAHODA ⁽²⁾ se sont particulièrement intéressés à une nouvelle substance cristalline extraite des fleurs de cette plante et qu'ils ont appelée : *gentiol*; elle cristallise en aiguilles fondant à 215-219° dont la formule $(C^{10}H^{16}O)^3$ serait la même que celle du malol précédemment décrit (voir p. 39); malheureusement l'étude de ce gentiol n'a pas été approfondie.

Tagetes glandulifera argentini. — Dans une courte note ⁽³⁾ concernant le revêtement cireux des fleurs de cette plante, HESSE signale simplement la présence de l'*alcool cérylique*.

Grindelia robusta (Nuttal). — Par épuisement à l'éther de ces fleurs POWER et TUTIN ⁽⁴⁾ ont extrait un produit cireux dans lequel ils ont isolé en particulier :

De l'*hentriacontane*, $C^{31}H^{64}$; f. : 68°;

Et un mélange de *phytostérols*, f. : 166°.

Tanacetum officinale. — Les fleurs de tanaïsie ont été étudiées par MATHES et SERGES ⁽⁵⁾ qui réussirent à séparer :

De l'*alcool méliissique*;

1. F. MARINO-ZUCO. Sopra un omologo superiore della colesterina. *Gazet. Chim. Ital.*, 1889, 19, p. 206.

2. GOLDSCHMIEDT et JAHODA. Ueber die in den Blumenblättern von *gentiana verna* enthaltenen substanzen. *Monatsh für Chem.*, 1891, 12, p. 479.

3. O. HESSE. *Liebig's Annal. Chem.*, 1892, 276, p. 87.

4. POWER et TUTIN. Carbone $C^{31}H^{64}$ dans le *grindelia Robusta*. *Wellcome chemical Research laboratories*, septembre 1905, n° 57 et *Chemisches centralblatt*, 1906, 2, p. 1623.

5. MATHES et SERGES. *Arch. Pharm.*, 1909, 247, p. 418.

Des *acides stéarique et oléique*, ainsi qu'un autre acide dénommé *daturinique* et dont nous n'avons pas pu avoir les caractéristiques.

Matricaria camomilla (Linné). — Cette camomille commune ou camomille d'Allemagne est tout à fait distincte de l'*Anthemis nobilis* précédemment étudiée.

En traitant les fleurs de cette variété par l'alcool et après décoloration par le noir animal du produit obtenu, KLOBB, GARNIER et EHRWEIN (¹), ont réussi à séparer par des séries de cristallisations dans l'acétone un carbure saturé, f. : 52°-54°, auquel ils donnent la formule $C^{30}H^{60}$.

L'année suivante, KLOBB (²) a fait une courte communication à ce même sujet, signalant en outre la présence de phytostérols.

Enfin, POWER et BROWNING (³) ont fait une étude très complète sur cette fleur ; dans la matière cireuse qui représente 5.9 p. 100 du poids des fleurs sèches, ces auteurs ont pu identifier, après extraction à l'éther de pétrole :

1° Du *triacontane*, $C^{30}H^{62}$, f. : 63°-65° ;

2° Un *phytostérol* $C^{27}H^{46}O$, f. : 132°-134° ;

3° Des *acides cérotique, palmitique, stéarique, oléique et linolique* ainsi qu'un mélange indéfini d'acides gras volatils.

Tussilago farfara (Linné). — De la même façon que pour le *matricaria camomilla*, KLOBB, GARNIER et EHRWEIN (⁴) ont isolé 3 grammes de carbure par kilogramme de fleurs ; par des cristallisations répétées dans l'acétone ils ont obtenu le *carbure* $C^{27}H^{56}$ en belles lamelles nacrées à contour hexagonal, f. : 57°-59°.

L'année suivante, KLOBB (⁵) a repris cette étude des fleurs de tussilage ; il a confirmé la présence du carbure $C^{27}H^{56}$ et a séparé, mais sans en identifier aucun, un mélange d'acides saturés et non saturés (indice d'iode : 30.7) dont la proportion est de 80 grammes pour 5 kilogrammes de fleurs. Cet auteur s'est intéressé principalement à la présence de phytostérols dont il décrit

1. KLOBB, GARNIER et EHRWEIN. Note 4, p. 41.

2. KLOBB. *Ann. de Ch. et Phys.*, 1911, 24, p. 410.

3. POWER et BROWNING. The constituents of the flowers of *matricaria chamomilla*. *Journ. of Chem. Soc.*, 1914, 105, p. 2281 et *Bull. Soc. Chim.*, 1915, 18, p. 214.

4. KLOBB, GARNIER et EHRWEIN. Note 4, p. 41.

5. T. KLOBB. Recherches sur la composition chimique des fleurs de tussilage. *Ann. de Ch. et Phys.*, 1911, 22, p. 5.

longuement la séparation et en attirant l'attention sur ce fait que « le tussilage présente la particularité remarquable de renfermer à la fois des phytostérols gauches monovalents analogues au sitostérol et au stigmastérol, et un phytostérol dextrogyre bivalent très voisin de l'arnidiol ».

Trifolium pratense (Linné). — POWER et SALWAY ⁽¹⁾ ont analysé la composition des fleurs de trèfle rouge ordinaire. Dans l'extrait cireux obtenu ils ont identifié :

- 1° De l'*heptacosane*, $C^{27}H^{56}$, f. : 58°-59° ;
- 2° De l'*hentriacontane*, $C^{31}H^{64}$, f. : 68° ;
- 3° De l'*alcool myricique*, $C^{31}H^{63}OH$, f. : 85° ;
- 4° Du *sitostérol*, $C^{27}H^{46}O$, f. : 135-136° (dérivé acétylé, f. : 126°) ;
- 5° Des acides saturés consistant principalement en un mélange d'*acide palmitique* et *stéarique* ;
- 6° Des acides non saturés : *linolique*, *oléique*, *linolénique* et *isolinolénique*, ces trois derniers en petites quantités.

Trifolium incarnatum (Linné). — Cette variété de trèfle, présentant, au point de vue botanique, des caractères très distincts de celle étudiée précédemment par POWER et SALWAY, a fait l'objet d'une étude complète de la part de ROGERSON ⁽²⁾.

Cet auteur, après traitement des fleurs sèches par les solvants habituels, a extrait 4,1 p. 100 des matières cireuses dans lesquelles il a pu isoler :

- 1° De l'*hentriacontane* $C^{31}H^{64}$, f. : 68° ;
- 2° Un alcool $C^{34}H^{69}OH$, f. : 72°-74°, pour lequel le nom proposé est *incarnatylique*, cet alcool semblant être le même que celui isolé précédemment par SUNDWIK dans la cire de bourdon ⁽³⁾ ;
- 3° Un *phytostérol* $C^{27}H^{46}O$, f. : 135°-136° (dérivé acétylé, f. : 124°-125°) ;
- 4° Un nouvel alcool, le *trifolianol*, $C^{21}H^{34}O^3(OH)^2$, f. : 295°-300° ;

1. POWER et SALWAY. The constituents of Red Clover flowers. *Journ. of Chem. Soc.*, 1910, 97, p. 231.

2. H. ROGERSON. The constituents of the flowers of *trifolium incarnatum*. *Journ. of Chem. Soc.*, 1910, 97, p. 1004.

3. SUNDWIK. *Zeitsch. physiol. Chem.*, 1898, 26, p. 38.

5° Un mélange d'acides gras consistant principalement en acides *palmitique*, *stéarique* et *linolique* avec de petites quantités d'*oléique* et d'*isolinolénique*.

Antennaria dioïca (Gaertn.).

Tilia europea (Linné).

Linaria vulgaris (Trag.). — Dans l'article précédemment cité de KLOBB, GARNIER et EHRWEIN¹, quelques lignes se rapportent à un carbure isolé dans chacune de ces trois sortes de fleurs : ce sont :

Pour les premières : le carbure $C^{22}H^{34}$, f. : 64°-66° (P. S. : 65°).

Pour les secondes : le carbure $C^{22}H^{32}$, f. : 54°-56° (P. S. : 60°5).

Pour les troisièmes : le carbure $C^{21}H^{32}$, f. : 57°-59° (P. S. : 64°5).

(Nota. — Le manque de concordance de ces chiffres permet de supposer une erreur lors de l'impression de cette note dans le *Bulletin de la Société chimique*).

Clematis vitalba (Linné). — TUIN et CLEWER² ont opéré sur les rameaux fleuris de cette plante : ils ont pu isoler dans le produit cireux provenant de l'extrait alcoolique :

1° De l'*hentriacontane*, $C^{31}H^{64}$, f. : 68°;

2° Des *alcools myricique* (f. : 84°) et *cérylique* (f. : 78°);

3° Un *phytostérol*, semblant être un mélange de stérol $C^{27}H^{46}O$ et de stigmastérol $C^{29}H^{50}O$;

4° Des *acides mélissique* (f. : 88°), *cérotique* (f. : 79°) et *palmitique* (f. : 63°) avec un mélange d'acides non saturés où l'*acide linolique* prédomine;

5° Un acide $C^{32}H^{44}O^2$, f. : 69°5, qui serait isomère de l'acide béhénique.

Rosa (diverses espèces). — Deux travaux très complets ont été faits sur la cire provenant des roses : dans les deux cas, la matière première avait été fournie par une fabrique de parfums où ce produit constitue le résidu de la préparation de l'essence de rose.

La cire de rose Druscky (f. : 57°-58°) a été analysée par d'AMBROSIE³ qui a examiné chacune des portions obtenues en

1. KLOBB, GARNIER et EHRWEIN. Note 4, p. 41.

2. F. TUIN et H. B. CLEWER. The constituents of clematis Vitalba. *Journ. of Chem. Soc.*, 1914, 405, p. 1845 et *Bull. Soc. Chim.*, 1915, 48, p. 69.

3. A. d'AMBROSIE. Sulle cere dei fiori da Profumo. Cera di rosa Druscky. *Annali Chim. Appl.*, 1926, 46, p. 443-451 et *British Chem. Abstracts*, 1927, A. p. 176.

traitant ce produit par l'alcool éthylique; cet auteur a pu ainsi séparer :

1° Dans la partie soluble dans l'alcool à froid :

De l'*acide oléique*, ainsi que des petites quantités d'autres produits qui n'ont pas pu être identifiés; un seul, obtenu en beaux cristaux, semblait pur et avait comme p. f. : 119°.

2° Dans la partie soluble dans l'alcool chaud :

a) Un nouvel acide que l'auteur dénomme : *rosilique* ou acide oxystéarique $C^{18}H^{36}O^2$, qui est obtenu, après cristallisations dans le mélange : benzène (1 partie), éther de pétrole (3 parties), en belles aiguilles, f. : 73°, et dont l'éther iodhydrique fond à 56°-57°.

b) Un autre acide, f. : 70°, ayant la propriété de donner par hydrolyse de l'acide rosilique et dont le poids moléculaire, calculé d'après le sel de baryum, indique, selon l'auteur, qu'il est constitué par cinq molécules d'acide rosilique unies par condensation;

3° Dans la partie insoluble dans l'alcool :

Des composés sulfurés en même temps qu'un alcool qui dériverait de l'acide rosilique.

La même année, en France, PROPHÈTE ⁽¹⁾ faisait paraître une très belle étude sur la cire de rose provenant de la région de Grasse. Après en avoir donné toutes les caractéristiques physiques et chimiques, cet auteur indique les méthodes qui lui ont permis finalement d'isoler :

1° Les carbures suivants : *Triacontane* $C^{30}H^{62}$ (f. : 65°5-66°), *Heptacosane* $C^{27}H^{56}$ (f. : 59°5), *Hexacosane* $C^{26}H^{54}$ (f. : 56°), *Tricosane* $C^{23}H^{48}$ (f. : 48°), *Docosane* $C^{22}H^{46}$ (f. : 44°5), *Henicosane* $C^{21}H^{44}$ (f. : 40°5), *Eicosane* $C^{20}H^{42}$ (f. : 36°5), *Hexadecane* $C^{16}H^{34}$ (f. : 18°).

2° Les alcools suivants : *alcool pseudocérylique* $C^{26}H^{54}O$ (f. 77°), *alcool* $C^{13}H^{28}O$ (f. : 62°) soi-disant isolé précédemment dans la cire de Carnauba; alcool $C^{27}H^{56}O$ (f. : 58°5) isomère de l'alcool cérylique, *alcool* $C^{10}H^{20}O$ (f. : 49°5) et un autre alcool de

1. H. PROPHÈTE. Contribution à l'étude des cires de fleurs : cires de roses. *Bull. Soc. Chim.*, 1926, 39, p. 1600.

même formule à odeur de menthe (f. : 43°); ces deux derniers corps paraissent être signalés pour la première fois.

PROPHETE a donné aussi les principaux indices des acides saturés et non saturés dont il n'a pas poussé l'étude; il signale, en outre, la présence d'une faible proportion d'acides-alcools à poids moléculaire élevé, mais sans donner la certitude de la présence dans la cire de roses de cette catégorie de corps.

Une autre communication sur le même sujet a été faite, peu après, par STRAMAN ⁽¹⁾ qui donne simplement les principaux indices de la cire de rose en même temps que les pourcentages d'hydrocarbures et d'alcools.

Dans la même communication, cet auteur indique les caractéristiques essentielles des cires de : *violettes*, *mimosa*, *jacinthes* et *jasmin*; malheureusement, il résulte de la lecture de ce mémoire que ce travail n'a pas été poussé assez loin pour permettre une connaissance précise de ces cires; c'est pourquoi les résultats publiés devront surtout servir de bases à de nouvelles recherches.

Graisses ou suifs.

Nous ne ferons que citer les principales graisses végétales que les dénominations commerciales très anciennes désignent à tort comme des cires : *cires du Japon*, connue depuis plus d'un siècle ⁽²⁾, *cire végétale de Chine* et *cire de Bornéo*.

Ces trois graisses donnent par saponification un pourcentage important de glycérine; elles ont été analysées par BUISINE ⁽³⁾ qui indique dans son mémoire la bibliographie les concernant.

Une remarque importante est à faire en ce qui concerne ces trois graisses : *elles proviennent toutes de la pulpe de fruits*. Alors que, dans aucun cas, la présence de glycérine par saponification n'a été signalée dans une véritable cire végétale recueillie sur l'épiderme, par contre, à l'intérieur des végétaux, la présence de glycérine a été fréquemment constatée.

Cette différence fondamentale entre une cire et une graisse

1. S. STRAMAN. Cires de fleurs. *Pharm. weekblad*, 1927, **64**, p. 53 et *British Chem. Abstracts*, 1927, B, p. 146.

2. Ch. OPPERMAN. Recherches sur la cire végétale et la cire d'abeilles. *Ann. Ch. et Phys.*, 1832, **49**, p. 240.

3. BUISINE. *Travaux et Mémoires des Facultés de Lille*, 1884, **1**, mém. 4, p. 90.

végétale, où l'on rencontre par ailleurs de nombreux constituants communs, est probablement caractéristique du rôle qu'elles jouent chacune dans la plante.

L'exposé historique qui vient d'être fait suffit par lui-même pour montrer au point de vue scientifique l'intérêt considérable présenté par les cires végétales pour lesquelles nous proposons la définition suivante :

« *Matières premières constituées surtout par des « cérides » (lipides résultant de l'estérification de monoalcools de poids moléculaire élevé par des acides gras, eux-mêmes de haut poids moléculaire), associés à des carbures et acides gras libres* ».

Les cires végétales permettront d'abord de compléter et de pousser très loin les séries de corps dont nous ne connaissons bien actuellement que les premiers termes, avec quelques autres isolés ; en outre, elles aideront à mieux connaître et même à découvrir des quantités illimitées de corps à fonctions plus ou moins complexes et que des recherches toujours plus précises permettront de classer à des places bien définies.

De l'étude des communications qui viennent d'être résumées, il résulte malheureusement qu'un certain nombre des résultats obtenus sont à vérifier et au besoin à compléter pour les mettre d'accord avec les connaissances actuelles que nous devons principalement au professeur GASCARD et à son élève DAMOY : c'est ainsi, par exemple, que si l'on compare les résultats suivants :

Dans *Rumex Ecklonianus* (p. 31), TUTIN et CLEWER trouvent l'alcool cérylique f. : 75°.

Dans *Prunus serotina* (p. 31), POWER et MOORE trouvent l'alcool cérylique f. : 79° ($C^{27}H^{50}O$).

Dans *Algae* (p. 36), PSCHOOR et PFAFF trouvent l'alcool cérylique f. : 79° ($C^{26}H^{50}O$).

Dans *Malus* (pommes Ben. DAVIS) [p. 39], SANDO trouve l'alcool cérylique f. : 81-81°5 ($C^{26}H^{50}O$).

Or, DAMOY ⁽¹⁾ a démontré que l'alcool cérylique a pour formule $C^{27}H^{50}O$ et p. f. : 80°-80°2.

On peut citer aussi quelques chiffres concernant l'alcool myricique :

Dans *Daviesia Latifolia* (p. 34), POWER et SALWAY donnent la formule $C^{30}H^{62}O$, f. : 82°-83°.

Dans *Algae* (p. 36), PSCHOOR et PFAFF indiquent $C^{30}H^{62}O$, f. : 88°.

Dans *Trifolium pratense* (p. 45), POWER et SALWAY indiquent $C^{31}H^{64}O$, f. : 87°.

D'après GASCARD, qui a décrit très à fond cet alcool dans sa thèse, la formule de l'alcool myricique est $C^{30}H^{62}O$, f. : 87°.

Enfin, il est certain que l'acide fondant à 79°, isolé dans *Clematis Vitalba* (p. 46), par TUTIN et CLEWER, ne peut pas être l'acide cérolique pur cité par les auteurs, puisque GASCARD et DAMOY ont donné pour cet acide le point de fusion : 82°-82°5. De même, le carbure désigné par SANDO dans les peaux de pomme (p. 39), comme étant le *Triacontane* $C^{30}H^{62}$ avec p. f. constant : 63°3-64°, était très vraisemblablement le *Nonacosane* $C^{28}H^{58}$, f. : 63°3 (DAMOY) puisque le p. f. du Triacontane $C^{30}H^{62}$ est : 65°6-66° (GASCARD).

Quant aux nombreux corps à points de fusion élevés et à fonctions simples ou complexes, tels ceux trouvés, par exemple, dans les lichens (*Usnea*, p. 27), leur formule a été déterminée le plus souvent par simple combustion, sans autre mode de contrôle; ce procédé permet de douter de leur exactitude, car ainsi que l'a démontré GASCARD *Thèse*, p. 30, dans la composition centésimale de ces corps à poids moléculaire élevé, les différences entre les quantités de C et d'H, pour trois formules voisines, sont inférieures aux erreurs d'expérience.

De ces remarques, qui ne diminuent en rien l'intérêt de cette étude historique, il résulte cependant qu'il est nécessaire que les recherches effectuées sur les cires végétales soient particulièrement minutieuses pour que les connaissances acquises puissent être définitives.

DEUXIÈME PARTIE

LA CIRE DE FLEURS DE JASMIN

(*JASMINUM GRANDIFLORUM*)

Nous n'avons trouvé dans la bibliographie que trois communications se rapportant à cette cire de fleurs :

La première, de MM. RADCLIFFE et ALLEN ⁽¹⁾, ne donne que quelques propriétés et caractéristiques; après avoir décrit comment on l'obtient, ces auteurs indiquent son point de fusion (56°-57°, et ses indices d'acidité (2,8), de saponification (65,8) et d'iode (52 à 53 %, méthode de Wvs); disposant de trop peu de matière ils ne peuvent rien dire de définitif à la suite de quelques recherches sur sa composition.

La seconde est de MM. TSUCHIHASHI et TASAKI ⁽²⁾; ils signalent que les fleurs de jasmin de Formose (*Jasminum odoratissimum*) fournissent 0,166 % de cire dont ils donnent le point de fusion (45°-47°), la densité (0,8259), différents indices (acidité : 1,25, saponification : 67,53, iode (HUBL) : 100, REICHERT-MEISSL : 1) et la proportion de matières insaponifiables (67,07 %; ces auteurs signalent enfin que cet insaponifiable est constitué surtout par du *Triacontane* C³⁰H⁶².

Étant donné l'importance du mémoire japonais original, nous avons fait toutes les démarches nécessaires afin de le consulter; il n'existe pas en France ⁽³⁾ et c'est grâce au D^r POLLARD ⁽⁴⁾ que

1. G. RADCLIFFE et J. ALLEN. Les constantes de la cire de fleurs de jasmin. *Moniteur scientifique*, 1912, 36, p. 768; d'après : *Journ. of Soc. of Chem. Indust.*, 1909, 28, p. 37.

2. R. TSUCHIHASHI et S. TASAKI. Essential oil and wax of shuei flowers (*Jasminum odoratissimum*). *Journ. of Chem. Ind. Tokyo*, 1918, 21, p. 1117-1143 et *Journ. of soc. of Chem. Ind.*, 1919, A, p. 117.

3. On ne trouve le périodique qu'à partir de l'année 1923 à la bibliothèque de la Société de Chimie industrielle à Paris.

4. Nous prions M. le D^r POLLARD, professeur à l'« Imperial College of science and Technology », de Londres, d'agréer nos remerciements pour son intéressante communication.

nous avons pu en prendre connaissance. Nous avons constaté ainsi qu'on n'y trouvait aucune méthode d'analyse spéciale, les auteurs ayant simplement employé la saponification pour séparer les acides des autres groupes; en outre, ils n'ont pas poussé à fond leurs essais de séparation des constituants, car le triacontane pur $C^{30}H^{62}$ n'a pas été isolé, cette formule (obtenue par combustion) correspondant simplement à la composition moyenne du mélange d'hydrocarbures.

La troisième communication a été signalée dans la première partie de ce travail (p. 48). STRAMAN¹ donne les caractéristiques suivantes pour la cire de fleurs de jasmin : densité : 0,932 ; point de fusion : 60° ; indices d'acidité : 5,40 ; de saponification : 60,90 ; d'iode : 40,26.

Il indique, en outre, comme composition :

- 49,85 % d'hydrocarbures ;
- 14,35 % d'alcools ;
- 21,31 % d'acides gras saturés ;
- 14,50 % d'acides gras non saturés.

Mais aucune recherche approfondie n'a été faite en ce qui concerne les constituants, cet auteur indiquant simplement que les hydrocarbures semblent être constitués presque entièrement par de l'*Hentriacontane* $C^{31}H^{62}$.

DÉTERMINATION DES CONSTANTES

La cire de fleurs de jasmin que nous avons analysée (*Jasminum grandiflorum* ou jasmin dit d'Espagne provenait de Grasse⁽²⁾ où elle est obtenue de la manière suivante :

Les pétales seuls sont extraits par un éther de pétrole bouillant à basse température, qui laisse ensuite, par évaporation du solvant, une masse très odorante contenant 40 à 50 % d'essence liquide soluble employée en parfumerie.

Pour extraire cette essence on fait macérer le produit cireux avec de l'alcool fort, et, après avoir refroidi le mélange à — 10° C., on le filtre. Le résidu, fortement coloré, laissé par filtration, est dénommé « *Cire de fleurs de jasmin* ».

1. Note 1, p. 48.

2. Maison TOMBAREL frères.

Nous conservons intentionnellement cette appellation consacrée par l'habitude, bien qu'en fait cette « cire » soit un extrait lipoïdique des pétales de fleurs de jasmin.

La cire de jasmin se présente en une masse homogène brun foncé, d'un brun rougeâtre; tandis que l'intérieur est plutôt mou (s'écrasant facilement sous le doigt), très coloré et dégageant une odeur assez forte rappelant l'essence de jasmin; superficiellement, elle est plus dure, peu odorante et surtout très peu colorée: une mince pellicule détachée à la surface est presque blanche; cette propriété de se décolorer sous l'action de la lumière est donc commune à la cire d'abeille et aux cires végétales.

Cette cire brute est fondue au bain-marie et coulée pour avoir une homogénéité parfaite; la fusion permet en outre de séparer les morceaux de pétales entraînés lors de l'extraction par l'éther de pétrole.

C'est sur la cire coulée que nous avons effectué notre travail.

Constantes physiques.

Détermination du point de fusion. — Les cires végétales ne présentant jamais un point de fusion exact nous donnerons toujours l'intervalle de température entre lequel s'effectue la fusion, la température la plus basse étant celle à laquelle sont apparues les premières particules liquides, la plus haute indiquant la liquéfaction complète :

- a) *Au bloc Maquenne* : f. : 54°-58°;
- b) *Au tube capillaire.* Le thermomètre étant rendu solidaire du tube par deux bagues de caoutchouc, l'ensemble est mis dans un bécber contenant de l'eau chauffée lentement. Il se produit à 50° un ramollissement de la parcelle de cire et l'on observe comme p. f. : 54°-59°;
- c) *Par le procédé Chercheffski* : les petits cubes de cire se détachent du fil de laiton, plongé dans l'eau chaude, à 60°. Ce résultat indique par lui-même le manque de précision de cette méthode.

Point de solidification au tube capillaire : 58°5-58°, ce que confirme CHERCHEFFSKI disant que pour les cires le point de solidification est un peu au-dessus du point de fusion totale.

Examen microscopique. — Ensemble de points extrêmement petits et très rapprochés les uns des autres.

Densité à 18°. — Par la méthode du flacon : 0,857.

Combustion. — En élevant progressivement la température et en évitant le contact d'une flamme, la cire fond, entre en ébullition, puis se décompose en émettant des vapeurs rappelant l'odeur des corps gras surchauffés, mais sans aucun goût acre. Dès l'ébullition, au contact d'une flamme la cire s'enflamme très facilement et brûle avec une longue flamme assez claire, plutôt rouge. Les cendres restant contiennent des matières minérales.

Matières volatiles à 110°. — Ce dosage a été appelé souvent dosage de l'eau quoique, dans ce cas, la présence de celle-ci soit bien improbable puisque la cire de fleur est le résidu d'une extraction à l'alcool.

5 gr. de cire, placés dans une nacelle de porcelaine rectangulaire, peu profonde, sont mis à l'étuve à 105°-110° jusqu'à poids constant. Après un séjour de six heures la perte qui alors ne varie plus est de 0,58 % ; nous constatons à ce moment que la cire est complètement inodore.

Dosage du non gras ou extraction par l'éther de pétrole. — Après dix heures d'épuisement de 5 gr. de cire au Soxhlet il n'y a plus aucun produit entraîné; la cire dissoute se maintient en solution à 17°-18° C. dans les 300 cm³ d'éther de pétrole employés. Proportion de non gras resté dans la cartouche : 0,3 %.

Solubilités. — Tous les essais ont été effectués à 17°-18° C. Les dissolvants sont classés par ordre d'efficacité :

- a) *Chloroforme.* — Dissolution assez lente à froid, mais très accélérée par un léger chauffage; il en faut 22 cm³ pour dissoudre 1 gr. de cire; en refroidissant au-dessous de 10°, la cire précipite partiellement.
- b) *Benzène.* — Dissolution très lente à froid, la matière colorante semble la première dissoute; il faut 50 cm³ de benzène pour 1 gr. de cire; un léger chauffage facilite la dissolution; au-dessous de 10° précipitation partielle.

- c) *Sulfure de carbone*. — La dissolution est assez rapide, mais il y a toujours une faible proportion insoluble, très blanche, restant à la surface; en refroidissant au-dessous de 10° des flocons bruns précipitent et se redissolvent à la température ordinaire. Par épuisement au Soxhlet, dissolution complète en quatre heures; le résidu blanc, obtenu précédemment, est cependant entraîné, car il se rassemble dans le solvant et se retrouve, après évaporation, dans la masse cireuse sous forme de globules très légèrement colorés en jaune et faciles à séparer.
- d) *Alcool éthylique à 95°*. — Dissolution partielle seulement quelle que soit la proportion du dissolvant et la température. A froid, la dissolution est très peu appréciable. Par épuisement au Soxhlet, en renouvelant à plusieurs reprises la surface d'attaque, il reste, après trente-huit heures de marche, un résidu complètement insoluble représentant 26 % de la cire traitée.

Nous citerons enfin l'*alcool amylique*, le *tétrachlorure de carbone*, l'*éther*, l'*éther-alcool*, l'*acétone* et l'*acide acétique* qui nous ont donné des résultats presque nuls comme dissolvants; la seule remarque utile est l'obtention d'un dépôt cristallin blanc dans la fiole contenant le mélange éther-alcool (moitié-moitié), après deux jours de contact avec la cire et un refroidissement au-dessous de 10°.

Indices chimiques.

LEWKOWITCH les subdivise en deux classes :

A. Caractéristiques;

B. Variables.

Et voici ce qu'il écrit à ce sujet (1) : « Dans les précédentes éditions de ce travail, j'employais pour la classe A la dénomination « *constantes* », mais comme ce terme a été fréquemment interprété dans un sens trop littéral et a été mis en ligne avec *constantes vraies de nature*, il semble préférable de lui substituer

1. *Chemical technology and analyses of oils, fats and waxes*, 1909, 1, p. 295, 4^e édition.

l'expression « caractéristiques » indiquant le fait que, quoique les nombres sont spécifiques pour chaque sorte de graisse ou de cire, ils sont susceptibles cependant de certaines fluctuations dans d'étroites limites. — Les « variables » donnent des nombres qui nous permettront de juger de la qualité d'une huile, graisse ou cire donnée; ces nombres varient naturellement avec l'état de pureté, rancidité, âge, etc. de l'échantillon. »

A. — Caractéristiques.

Indice de saponification. -- C'est le nombre de milligrammes de potasse (KOH) nécessaires pour saponifier complètement 1 gr. de corps gras, c'est-à-dire neutraliser la totalité des acides, libres ou combinés.

On opérera en faisant bouillir au réfrigérant ascendant, jusqu'à saponification totale, un poids connu de cire avec un excès de potasse alcoolique qu'on déterminera ensuite par titrage à l' HCl en présence de phtaléine (1 cm³ de solution à 10 %).

Dans la pratique, on prend 1 à 2 gr. de cire et on emploie des solutions d' HCl et de KOH environ $\frac{N}{2}$. Un essai à blanc, fait dans les mêmes conditions, sert de terme de comparaison.

Pour 1 gr. 5 de cire, nous avons ajouté 25 cm³ de potasse alcoolique et il a fallu maintenir l'ébullition pendant trois heures et demie pour avoir des résultats ne variant plus en prolongeant le temps de chauffage.

Essai à blanc. . . Virage pour 14 cm³ 25 d' HCl 4,355 $\frac{N}{2}$.

Essai de la cire. . . Virage pour 11 cm³ 60 d' HCl 4,355 $\frac{N}{2}$.

Indice calculé : 67,1.

Bien des auteurs ont indiqué des modifications à ce mode opératoire pour obtenir une saponification totale plus rapide qu'on l'a généralement de cette manière pour les cires; nous les décrirons ultérieurement lors de la séparation des constituants.

Indice d'iode. C'est le pourcentage d'iode absorbé par une cire, ou, pour être plus pleinement d'accord avec la technique

expérimentale, la quantité de chlorure d'iode, exprimée en iode, fixée par 100 gr. de cire.

Il constitue donc une mesure des liaisons non saturées existant dans la cire, mesure qui se rapporte aussi bien aux acides qu'aux alcools, carbures ou autres corps pouvant s'y trouver.

Nous avons employé la méthode de HUBL, pour laquelle il faut préparer :

- a) Une solution d'iode (25 gr. dans 500 cm³ d'alcool à 95°);
- b) Une solution de HgCl₂ (30 gr. dans 500 cm³ d'alcool à 95°);
- c) Une solution titrée de S²O₃Na² (25 gr. environ par litre);
- d) Une solution de KI à 10 %.

1 gr. de cire ayant été dissous dans 30 cm³ de chloroforme, nous avons ajouté 50 cm³ du mélange, à parties égales, des solutions alcooliques de HgCl₂ et d'I; à ce moment, précipité abondant, nécessitant l'introduction, en plusieurs fois, de 100 cm³ de chloroforme avant d'avoir une solution limpide.

Essai à blanc dans les mêmes conditions.

Après deux jours de contact, décoloration très accentuée de l'essai réel; l'excès d'iode est titré alors par l'hyposulfite après addition de 20 cm³ de solution de KI et de 500 cm³ d'eau; l'addition d'empois d'amidon permet de voir facilement le virage dont la netteté est souvent améliorée en mettant auparavant seulement 50 à 100 cm³ d'eau.

Les résultats sont constants pour :

54 cm³ 85 d'hyposulfite $1,01 \frac{N}{10}$ (essai à blanc) et 13 cm³ 85 d'hyposulfite $1,01 \frac{N}{10}$ (essai réel).

En rapportant à 100 gr. de cire :

Indice d'iode : 52,6.

Nous citerons comme autre méthode de mesure de l'indice d'iode celle de Wrs qui tend à remplacer celle de HUBL. Wrs emploie une solution de trichlorure d'iode et d'iode dans l'acide acétique à 99 % et préfère le tétrachlorure de carbone au chloroforme comme dissolvant de la cire; les avantages de ce procédé sont dans la stabilité de la solution iodée et la rapidité de la fixation (deux heures au lieu de vingt heures); enfin, les résultats concordent avec ceux de HUBL.

Indice de Reichert-Meissl. — *C'est le nombre de centimètres cubes de potasse décimormale nécessaires à la neutralisation de la partie des acides gras volatils solubles provenant de 5 gr. de cire traitée par le procédé de distillation de REICHERT.*

Mode opératoire : 5 gr. de cire étant introduits dans un ballon de 200 cm³ environ, on ajoute 2 gr. de potasse caustique pure et 50 cm³ d'alcool à 70°; on saponifie, puis on évapore l'alcool en agitant; le savon restant est di-sous dans 100 cm³ d'eau, puis additionné de 40 cm³ d'acide sulfurique à 10 % et de quelques grains de pierre ponce; le ballon étant alors relié à un réfrigérant descendant, on distille 110 cm³ dont on filtre 100 cm³ dans une fiole jaugée, qu'on titre alors, en présence de phtaléine, avec une solution décimormale de potasse :

L'indice trouvé est : 4.1.

Remarque. — Lors de la distillation, nous avons observé que des particules solides étaient entraînées et flottaient à la surface du liquide recueilli; après lavage et séchage à l'étuve, nous avons obtenu 0 gr. 093 d'un produit presque blanc et dont le point de fusion : 48°-62° indique un mélange complexe.

Indice de Hehner. — *C'est la somme des acides gras insolubles et des matières insaponifiables contenus dans une cire, rapportée à 100 gr. de matière.*

Méthode de HEHNER. — On pèse 3 à 4 gr. de cire qu'on saponifie par chauffage au B.-M. dans une capsule de porcelaine avec 2 gr. de potasse pure et 50 cm³ d'alcool fort; après saponification complète, on évapore l'alcool, reprend par l'eau et acidifie par HCl étendu; un léger chauffage facilite la séparation des acides gras insolubles et de l'insaponifiable qui se rassemblent à la surface; on filtre alors sur filtre taré; lave à l'eau bouillante jusqu'à neutralité des eaux de lavage au tournesol, sèche et pèse.

Cette méthode avait été créée pour l'analyse d'huiles dont la saponification est très rapide; appliquée aux cires qui nécessitent généralement au moins deux à trois heures de chauffage pour une saponification complète, elle présente le gros inconvénient de faire perdre près d'un litre d'alcool. Nous l'avons donc modifiée en opérant la saponification par le mode habituel, c'est-

à-dire dans une fiole d'Erlenmayer avec réfrigérant ascendant : puis nous avons transvasé le produit dans une grande capsule (quelques centimètres cubes d'alcool bouillant, puis de chloroforme permettent de nettoyer à fond l'Erlenmayer) et nous avons continué d'opérer suivant la méthode décrite précédemment.

Indice trouvé : 98,4.

Il y aurait donc 1,6 % d'acides solubles.

Indice d'acétyle. — *C'est le nombre de milligrammes de potasse caustique nécessaires (KOH) à la neutralisation de l'acide acétique obtenu en saponifiant 1 gr. de cire acétylée.* (Définition du Congrès de Chimie appliquée de 1907.)

Cet indice est donc, d'après CHERCHEFFSKI, « une expression numérique de la teneur d'une substance en groupes hydroxylés (OH), par conséquent, servant de mesures de la teneur d'un corps gras ou d'un mélange de corps en oxyacides et en alcools ».

Méthode de LEWKOWITCH. — Nous avons fait bouillir pendant trois heures à 160-180° au bain d'huile, avec un réfrigérant à reflux, 8 gr. de cire avec 16 gr. d'anhydride acétique dans un ballon de 250 cm³; le contenu du ballon étant alors versé dans un bécher d'un litre, nous avons ajouté 500 cm³ d'eau et le tout a été porté et maintenu à l'ébullition pendant une demi-heure : après refroidissement, le produit acétylé étant rassemblé à la surface, nous évacuons l'eau et nous recommençons plusieurs fois ce même traitement jusqu'à ce qu'il n'y ait plus trace d'acide acétique dans les eaux de lavage (l'ébullition dans le bécher s'est très bien faite et il était inutile d'y faire passer un courant de CO² pour la régulariser).

La cire acétylée obtenue pèse 8 gr. 23; après séchage complet et filtration à l'étuve, elle se présente en un produit bien homogène marron clair ayant comme p. f. : 49°-57°.

Nous avons saponifié, alors, 3 gr. de cire acétylée avec 50 cm³ de potasse alcoolique, puis, après évaporation de l'alcool et reprise par 100 cm³ d'eau distillée, nous avons ajouté la quantité théorique d'une liqueur titrée d'acide sulfurique pour neutraliser complètement la potasse; les acides gras libérés se réunissent alors à l'insaponifiable qui surnage; le tout est

jeté sur un filtre, lavé à l'eau bouillante jusqu'à neutralité des eaux de lavage, et le filtrat titré à la potasse $\frac{N}{10}$.

En ramenant à 1 gr. de cire acétylée :

Indice trouvé : 27.

Remarque. — La mesure de l'indice d'acétyle par ce procédé a été très critiquée depuis quelques années et des auteurs se sont élevés surtout contre la définition même de cette caractéristique qui en rapporte la mesure à 1 gr. de cire acétylée.

LEYS (1) a proposé une méthode de détermination rapide de cet indice, basée sur l'entraînement de l'anhydride acétique par les vapeurs de benzène; c'est ce procédé que ROUSSEAU (2) a adapté aux cires et décrit longuement dans sa Thèse. (Cet auteur a cependant attribué aux alcools un rôle excessif en concluant ainsi : « Une cire est un lipide constitué essentiellement par les alcools gras saturés de poids moléculaire élevé, libres ou partiellement éthérisés; c'est donc l'alcool qui caractérise une cire ».)

Enfin, en 1925, ANDRÉ (3) réclame pour cet indice la définition suivante, qu'il trouve plus rationnelle :

« L'indice d'acétyle exprime, en milligrammes, la quantité d'acide acétique fixé sur un gramme de corps gras. »

Cet auteur décrit en outre un mode opératoire qu'il sera intéressant de comparer à ceux décrits précédemment.

B. — Variables.

Indice d'acide. — C'est le nombre de milligrammes de potasse caustique (KOH) nécessaires pour neutraliser les acides libres contenus dans 1 gr. de corps gras.

Dans une fiole conique, on chauffe 5 gr. de cire avec 100 cm³ d'alcool éthylique neutre à 95° jusqu'à liquéfaction complète de la cire; après avoir bien agité, on ajoute quelques gouttes de

1. A. LEYS. Détermination rapide de l'indice d'acétyle des corps gras. *Journ. Pharm. et Chim.*, 1922, 25, p. 49.

2. R. ROUSSEAU. Les cires et en particulier les cires végétales. *Thèse Faculté de Pharmacie*, Paris, 1925.

3. ANDRÉ. *Bull. Soc. Chim.*, 1925, 37, p. 325.

phtaléine à 1 %, puis on titre rapidement avec une solution de potasse alcoolique pour éviter une prise en masse par refroidissement. Le virage est assez net, la décoloration par suite de saponification de la cire ne se produisant pas immédiatement.

Ayant nécessité 4 cm³ 7 de KOH: 4,368 $\frac{N}{10}$, le calcul donne :

Indice d'acide : 2,6.

Indice d'éther. — *C'est le nombre de milligrammes de potasse nécessaires à la saturation des acides gras combinés dans 1 gr. de cire.*

Il est donc obtenu aussitôt, par différence entre l'indice de saponification et l'indice d'acide :

$$67,1 - 2,6 = 64,5.$$

Il est difficile de tirer des déductions précises des indices que nous avons déterminés; ceux-ci ne présenteront un intérêt réel que le jour où une connaissance plus approfondie des cires végétales permettra, peut-être, d'en déduire des relations existant entre cette composition et les différents indices trouvés. Encore faudra-t-il que les cires végétales présentant selon leur origine (écorces, feuilles, fleurs, etc...) des points communs établissent des rapports directs entre les indices et les constituants.

L'intérêt certain de la détermination de ces indices concerne actuellement le point de vue commercial; elle permet, en effet, de s'assurer de la qualité des livraisons des cires indigènes et de déjouer les fraudes.

Nous ferons simplement, au sujet des indices trouvés, les quelques remarques suivantes :

L'indice de saponification (67,1), faible par rapport à celui des huiles ou des graisses qui est, sur la majorité des cas, compris entre 180 et 200 environ, peut indiquer cependant, dans le cas d'une cire, une forte proportion d'acides libres et combinés, si ceux-ci sont à poids moléculaires très élevés.

L'indice d'iode indique une forte proportion de liaisons non saturées; en fixant 52,6 % d'iode la cire de fleurs de jasmin se classe, à ce point de vue, dans les premières parmi les cires végétales étudiées jusqu'à ce jour.

Les indices de HEHNER et de REICHERT-MEISSL montrent une faible proportion de constituants solubles et volatils.

Enfin, l'indice d'acétyle se rapportant à la somme de plusieurs groupes de corps (alcools, y compris les phytostérols, acides-alcools, ou, même, corps plus complexes), sa connaissance ne représente qu'une indication très imprécise.

SÉPARATION DES CONSTITUANTS

Parmi les diverses méthodes d'analyse de cires signalées par les auteurs nous citerons :

1° DISTILLATION SÈCHE. — Ce procédé, appliqué par EKECRANTZ et LUNDSTROM (1) à la cire d'abeilles en présence de chaux, a permis aux auteurs d'obtenir un mélange de carbures saturés et non saturés. Il a été repris par FUNCKE (2) qui le trouve pratique pour isoler les carbures dans la cire d'abeille.

Nous n'avons trouvé qu'une application de cette méthode aux cires végétales : THOMÉ (3) prétend que, par distillation sous 15-20 mm. avec chauffage au bain d'huile, on peut isoler des végétaux les graisses ou les cires bien plus pures que par l'extraction à l'aide de solvants; il est facile en outre de les fractionner pour l'analyse. L'auteur annonce qu'il poursuit la mise au point de cette méthode appliquée déjà aux pelures de pommes, de pêches, de pommes de terre, de citrons, etc.

Bien que ce procédé ne semble pas conduire à des fractionnements permettant une analyse facile et complète, nous avons fait un essai sur la cire de jasmin, ce qui nous a amené aux deux observations suivantes :

a) Ce sont les carbures qui distillent les premiers; ils se solidifient par refroidissement en une masse blanche présentant l'aspect de la paraffine (indices d'acidité, de saponification et

1. Th. EKECRANTZ et E. LUNDSTROM. Contribution à la connaissance de l'huile de cire. *Bull. Soc. Chim.*, 1911, 40, p. 1090, d'après : *Arch. de Pharm.*, 248, p. 500-513.

2. Y. FUNCKE. Sur l'hydrocarbure de Brodie, le mélène $C^{20}H^{40}$. *Bull. Soc. Chim.*, 1921, 30, p. 1008, d'après : *Arch. de Pharm.*, 259, p. 93-101.

3. C. THOMÉ. Contribution à la connaissance des graisses végétales. *Bull. Soc. Chim.*, 1913, 44, p. 783, d'après : *Journ. für Prakt. Chem.*, 1913, 87, p. 144.

d'acétyle : 0) et se dissolvent dans les produits liquides recueillis à la suite.

b) Au-dessus de 150° il se produit des décompositions qui modifient l'état initial de la cire et ne permettent pas d'en faire une analyse exacte.

2° CRISTALLISATIONS MULTIPLES. — Les auteurs sont d'accord pour déconseiller ce procédé appliqué au produit brut ou purifié en vue de l'obtention de corps purs ; voici ce qu'écrivent à ce sujet MM. BOUGAULT et BOURDIER ⁽¹⁾ :

« La cire purifiée est elle-même un mélange. Nous avons
« essayé de réaliser la séparation à l'état de pureté de quelques-
« uns des composants, mais, malgré des cristallisations extrê-
« mement nombreuses, poursuivies pendant des mois à l'aide de
« solvants variés, nous ne sommes pas arrivés à ce résultat,
« sauf peut-être pour un produit fondant à 82°, que nous n'avons
« pas obtenu en quantité suffisante pour nous permettre de nous
« prononcer définitivement à cet égard. »

3° FRACTIONNEMENT PAR UN OU PLUSIEURS SOLVANTS. — C'est le procédé généralement appliqué à toutes les cires végétales étudiées jusqu'à ce jour. Il ne permet pas directement l'identification de corps purs, mais celle de groupes de corps dans lesquels la prédominance de certaines fonctions facilite les séparations ultérieures.

Les plus grosses difficultés rencontrées dans l'analyse des cires végétales à l'aide de solvants proviennent des « phénomènes de dissolution réciproque », déjà signalés dans la cire d'abeille par MARIE ⁽²⁾ d'une façon très précise : « La myricine isolée, écrit-il,
« est insoluble dans l'alcool, mais elle s'y dissout en assez grande
« abondance, en présence des autres principes de la cire. Ces
« phénomènes de dissolution réciproque sont très importants et
« doivent être toujours présents à l'esprit, quand on extrait les
« acides des cires. » Il en est de même dans les cires végétales où ces phénomènes peuvent être constatés dans tous les groupes de corps.

Sur le conseil de M. GASCARD, nous avons essayé un fraction-

1. J. BOUGAULT et L. BOURDIER. Sur les cires des conifères. *Journ. de Pharm. et Chim.*, 1909, 29, p. 561.

2. T. MARIE. Recherche sur les acides cérotique et mélissique. *Thèse Faculté des Sciences de Paris*, 1895, p. 9.

nement complet de la cire de fleurs de jasmin par l'alcool éthylique à 95°.

Nous avons opéré sur 100 gr. de cire qui ont été mélangés, à chaud, avec 200 gr. de pierre ponce granulée afin de faciliter l'épuisement.

Tout d'abord ce produit a été additionné à 1 litre d'alcool à 95° et laissé en contact pendant une quinzaine de jours à la température ordinaire (16-18° C.), en agitant fréquemment le tout. Par

DURÉE des fractionnements en heures		POIDS en grammes	P. F. en degrés	INDICES de saponification	INDICES D'IODE	ASPECT
6 1/2	Partie soluble à froid.	2,2	30-40	»	59,3	Couleur cire, foncé, mou.
	Fraction A.	18,5	58-62	»	8,1	Jaune clair, plutôt cassant.
	Fraction B.	9,1	32-45	»	62,4	Marron, rouge, foncé, mou.
13	Fraction A ₁ .	13,8	58-62	4,7	6,1	Comme A.
	Fraction B ₁ .	9,7	35-45	280,5	67,8	Comme B.
15	Fraction A ₂ .	9,8	58-62	»	5,1	Comme A.
	Fraction B ₂ .	3,7	35-45	»	66,2	Comme B.
25	Fraction A ₃ .	3,9	58-62	»	3,8	Comme A.
	Fraction B ₃ .	1,6	35-45	»	63,5	Comme B.
	Partie insoluble.	26	58-63	»	44,1	Jaune brun, plus foncé que A, sec sans être cassant.
Total		98,3				

distillation puis par évaporation lente du solvant, nettement coloré en jaune, la partie de la cire la plus soluble à froid dans l'alcool a été recueillie. Il a fallu ensuite 4 épuisements successifs dans un grand Soxhlet relié à un ballon contenant 3 litres d'alcool pour obtenir l'épuisement complet de la cire.

Nous résumons dans le tableau ci-dessus les résultats et caractéristiques des diverses fractions obtenues; celles dénommées A, A₁, A₂ et A₃ concernent les parties qui précipitent dans le ballon par refroidissement à la température ordinaire et recueillies sur filtre; B, B₁, B₂ et B₃ sont les fractions les plus solubles obtenues par concentration des filtrats précédents et évaporation lente des 200 à 300 derniers centimètres cubes d'alcool (Voir tableau ci-dessus.)

La différence entre le poids total des fractions obtenues et le

poids initial représente les pertes au cours des diverses manipulations.

Les résultats obtenus permettent de tirer les conclusions suivantes :

Les corps à liaisons non saturées, et particulièrement les acides, se groupent dans les fractions les plus solubles dans l'alcool. Cette propriété est donc commune avec la cire d'abeille, puisque dans toutes les recherches faites à son sujet les auteurs signalent qu'ils éliminent d'abord les corps non saturés par dissolution dans l'alcool à froid.

Dans les fractions A , A_1 , A_2 , A_3 obtenues par refroidissement à la température ordinaire, on devra trouver principalement les hydrocarbures saturés dont la propriété est d'être peu solubles dans l'alcool froid.

Cette méthode d'épuisement de la cire permet donc de séparer approximativement divers groupes de corps; par ailleurs, elle fait voir la complexité de la composition d'une cire végétale : c'est ainsi que les fractions solubles dans l'alcool froid ne présentent aucune homogénéité; on distingue nettement des parties de nuances très diverses associées à des consistances variant du sirupeux au solide, ce qui ne permet pas de déterminer rigoureusement un point de fusion ou un indice.

En résumé : alors qu'une saponification préalable nous semble le meilleur moyen pour arriver à la connaissance complète des constituants d'une cire végétale, un fractionnement de cette même cire par l'alcool éthylique permettra de voir ensuite plus facilement de quelle manière ces constituants sont associés et de pouvoir en déduire ainsi toutes les propriétés.

4° SAPONIFICATION. — Puisque les cires végétales sont constituées essentiellement par des cérides, esthers d'alcools généralement monovalents de hauts poids moléculaires, estérifiés par des acides gras eux-mêmes de hauts poids moléculaires, éventuellement par ces mêmes acides libres, et par des carbures gras, la saponification présentera toujours l'avantage de la séparation des acides d'une part, et de l'insaponifiable (alcools et carbures), d'autre part. C'est pourquoi tous les auteurs, dans l'étude des cires, ont employé ce procédé, avec ou sans fractionnements préalables par divers solvants.

Nous avons suivi cette méthode en l'appliquant directement à la cire de jasmin.

Auparavant, nous signalerons les divers moyens préconisés par différents auteurs pour réaliser au mieux cette saponification.

a) *Méthode classique de BERNHÉLOR* : Action, sur la cire, d'une solution alcoolique chaude de potasse; la saponification étant terminée, on verse le mélange dans une solution chaude contenant un excès de CaCl_2 ; le précipité obtenu, lavé et séché, est épuisé par l'éther qui ne dissout pas les sels de calcium.

b) *Emploi d'une solution de KOH dans l'alcool propylique* : Appliqué par RADCLIFFE ⁽¹⁾ à la cire de Carnauba, ce procédé a nécessité cependant six heures pour une saponification complète.

c) *Méthode de BERG* ⁽²⁾ : Cet auteur conseille, pour la cire de Carnauba, l'emploi du xylène à la place du benzène préconisé précédemment par MARCUSSEN pour la saponification de la cire de lignite ou cire montane. Les proportions étant les suivantes : 20 cm³ de xylène avec 50 cm³ de potasse alcoolique $\frac{N}{2}$ pour 2 gr. de cire, la saponification est complète en deux heures.

d) *Méthode de WICHMANN* ⁽³⁾ : Il recommande l'emploi d'une solution de KOH dans l'alcool absolu et un chauffage à 100°, mais son procédé semble trop compliqué pour qu'il soit pratique.

e) *Méthode de LEYS* ⁽⁴⁾ : Reprenant la méthode de MARCUSSEN (modifiée ensuite par BERG, cet auteur a eu l'idée de mettre un grand excès de benzène qui, après saponification, servira à la séparation des produits neutres.

Il suffit, pour cela, d'ajouter de l'eau qui, en diminuant le titre de l'alcool, l'oblige à se séparer du benzène; on obtient alors, d'une part, les sels de potasse en solution dans l'alcool dilué, d'autre part les produits neutres dissous dans le benzène qui surnage.

Cette méthode ayant été appliquée avec succès par GASCARD à la cire d'abeilles, nous l'avons expérimentée également.

Ayant suivi le mode opératoire décrit par l'auteur, nous avons été arrêté par des phénomènes anormaux nous empêchant de suivre jusqu'au bout ce procédé : alors que la saponification s'était effectuée normalement, l'addition d'eau a provoqué les faits suivants :

1. RADCLIFFE. *Journ. of Soc. of Chem. Ind.*, 1906, 25, p. 458.

2. R. BERG. Saponification de la cire de Carnauba. *Bull. Soc. Chim.*, 1910, 2, p. 478, d'après *Chem. Zeit.*, 1909, 33, p. 885-887.

3. WICHMANN. *Journ. of Chem. Soc.*, 1910, A, p. 550.

4. A. LEYS. Séparation des matières neutres de la cire par saponification. *Journ. Pharm. et Chim.*, 1912, 5, p. 577.

1° Production d'une émulsion blanche, extrêmement tenace, masquant la surface de séparation des deux couches ;

2° Formation d'un précipité floconneux dans la partie benzénique, et particulièrement près de l'émulsion.

Toutes les tentatives faites pour empêcher cette émulsion (augmentation de la proportion de benzène, variation du temps de chauffage, addition de traces d'autres solvants, etc.) ont conduit à des résultats pratiquement nuls.

C'est alors que nous avons eu connaissance d'une autre communication de LEYS se rapportant précisément à l'application de son procédé à l'analyse des cires végétales (1) :

L'auteur ayant voulu appliquer sa méthode d'analyse à la cire de Candelilla s'est trouvé arrêté par les mêmes phénomènes que ceux que nous venons de décrire pour la cire de jasmin ; il attribue la formation de l'émulsion à la présence d'acides-alcools à poids moléculaires élevés qui, combinés à la potasse, sont très solubles dans le benzène et peu dans l'eau alcoolisée. Le procédé imaginé par LEYS pour éviter cette émulsion est de saturer exactement l'alcalinité résiduelle après la saponification et d'augmenter la densité de la couche alcoolo-aqueuse par l'adjonction d'une matière saline qui refoule dans la couche benzénique les traces de la combinaison potassique des acides-alcools qui tenteraient de quitter leur milieu naturel.

Dans la pratique, il faut opérer de la manière suivante : après saponification, en présence de benzène par la méthode habituelle, on ajoute 2 gr. de chlorhydrate d'ammoniaque à l'état de sel pulvérulent, soluble dans l'alcool, puis on porte à nouveau à l'ébullition jusqu'à cessation de dégagement d'ammoniac ; à ce moment, on verse de l'eau tiède et on chauffe lentement pour amener la séparation des deux couches, séparation qui se fait parfaitement. On évacue alors la couche inférieure qui contient les acides.

Nous avons appliqué cette dernière méthode à 8 gr. de cire de jasmin ; malheureusement, la couche benzénique séparée ainsi retient de l'eau alcoolisée où se trouvent les acides et il est nécessaire de la laver au moins deux fois, ce qui provoque à nouveau, à la moindre agitation, une émulsion indédoublable. C'est alors que nous avons abandonné les méthodes de LEYS et

1. A. LEYS. Recherches sur la cire de Candelilla et les cires végétales. *Journ. de Pharm. et Chim.*, 1925, 1, p. 417.

que nous sommes revenu à la saponification classique de BERTHELOT améliorée cependant par une addition de benzène déjà conseillée par MARCUSSON, puis LEYS.

SAPONIFICATION PAR LA MÉTHODE DE BERTHELOT MODIFIÉE

Voici le mode opératoire qui nous a donné les meilleurs résultats :

Dans un ballon de 2 litres environ nous avons mis :

100 gr. de cire
{ 20 gr. de KOH dissoute dans
1.000 cm³ d'alcool éthylique à 95°
500 cm³ de benzène (quantité nécessaire pour avoir l'insaponifiable complètement dissout).

Nous maintenons ensuite pendant deux heures la saponification qui est tout à fait complète, puis nous distillons environ 1.000 cm³ des solvants; le résidu bouillant est versé ensuite peu à peu en remuant vivement, dans une capsule contenant :

3 litres d'eau à 80° C environ, ayant en solution 100 gr. de chlorure de calcium pur.

Le mélange d'insaponifiable et des sels de calcium d'acides gras se rassemble à la surface.

Lorsque le contenu du ballon a été entièrement versé dans la capsule (ainsi que les quelques centimètres cubes de benzène qui ont servi à le rincer), le chauffage est maintenu encore une dizaine de minutes vers 80°-90° C en continuant à bien agiter la masse afin que la transformation des sels de K en sels de Ca soit complète.

Le contenu de la capsule est versé alors sur un filtre; après vérification dans le filtrat de l'absence de sels de K d'acides gras, le précipité, qui forme une masse spongieuse très volumineuse, est rincé à fond à l'eau chaude jusqu'à élimination des dernières traces de CaCl². Il est ensuite essoré et séché à fond.

(Nota : le filtrat, coloré en jaune clair, contient les *acides solubles* à l'état de sels de Ca; il est mis de côté pour un traitement ultérieur ainsi que les deux premiers litres d'eau de rinçage).

Après séchage complet, le mélange d'insaponifiable et d'acides (sels de Ca) est pulvérisé dans un grand mortier avec du sable de Fontainebleau et incorporé ensuite à un volume au moins égal de ponce granulé afin de faciliter l'extraction ultérieure.

Épuisement par l'éther. — Ce solvant étant le seul qui ne dissolve aucun des sels de Ca d'acides gras, le mélange, décrit ci-dessus, est introduit dans le panier d'un grand Soxhlet et épuisé par l'éther sulfurique ⁽¹⁾.

L'épuisement est poursuivi en plusieurs phases, en renouvelant la surface d'attaque, jusqu'à ce que le solvant n'entraîne plus rien en siphonnant :

Il faut *vingt heures* pour arriver à ce résultat (sans ponce granulée, il faut trente heures).

A ce moment nous avons : d'une part les acides à l'état de sels de Ca, d'autre part l'insaponifiable en solution dans l'éther.

TRAITEMENT DE L'INSAPONIFIABLE

Après distillation puis évaporation du solvant nous obtenons :

Insaponifiable. 69,5 %.

Cet insaponifiable n'est pas homogène, car on distingue des particules très colorées dans la masse qui est jaune clair. C'est alors que nous reportant à la communication de LEYS ⁽²⁾ au sujet de la cire de Candelilla, nous voyons que l'auteur avait dû chauffer longtemps à l'étuve les produits dissous dans la phase benzénique pour éliminer complètement le solvant retenu par des croûtes rugueuses formées pendant l'évaporation du benzène.

Reprenant à ce moment l'insaponifiable, obtenu précédemment, par ce même solvant, nous constatons une dissolution complète à chaud puis, en chassant peu à peu le benzène, la séparation de produits présentant l'aspect décrit par LEYS, c'est-à-dire : croûtes retenant énergiquement du solvant et qui

1. Dans ce cas, les meilleurs joints pour le Soxhlet sont obtenus avec des bandes de calicot imprégnées de silicate de soude; ceux faits avec de la pâte de farine ne sont pas aussi étanches.

2. A. LEYS. Note 1, p. 67.

adhèrent aux parois de la capsule. Nous remarquons que la cire jaune clair constituant la majeure partie de l'insaponifiable ne laisse aucune cendre par combustion alors que les croûtes, fortement colorées en brun rouge foncé, laissent des cendres dans lesquelles le Ca est caractérisé; par ailleurs, le point de fusion élevé et mal défini de ce dernier produit indique que nous sommes là en présence des corps complexes signalés par LEYS et considérés comme étant vraisemblablement des acides-alcools.

Nous avons réussi à séparer presque quantitativement ces derniers produits de la façon suivante : à chaud nous décantons dans une autre capsule la cire jaune clair, puis nous reprenons par le benzène les produits colorés restés dans la première capsule; la dissolution à chaud se fait complètement de nouveau et l'évaporation permet de décanter une seconde fois une petite quantité de cire jaune qui avait été retenue.

Ce traitement renouvelé à plusieurs reprises nous donne finalement :

Insaponifiable proprement dit, jaune clair,	
f. : 60-61° (pas de cendres)	63 gr. 3
Sels de Ca, complexes (ramollissement vers 180°).	6 gr. 2
Total (quantité obtenue précédemment).	69 gr. 5

L'examen de ces sels complexes sera effectué après l'identification des acides normaux.

INSAPONIFIABLE PUR

Il a l'aspect de la cire d'abeille, mais est sec sans être cassant; son indice d'iode : 52, montre une forte proportion de liaisons non saturées; son indice d'acétyle : 19, indique la présence d'alcools; la réaction de LIEBERMANN-SALKOWSKI permet de conclure à l'absence de phytostérols.

Disposant de deux méthodes pour la séparation du mélange carbures-alcools :

1° Méthode à l'anhydride phtalique;

2° Méthode de LEYS,

nous les avons essayées comparativement.

Nous citons simplement celle de BUISINE (¹) où, après traite-

1. BUISINE. *Travaux et Mémoire des Facultés de Lille*, 1884, 1, mémoire 4, p. 14.

ment à 300° de l'insaponifiable par la potasse et la chaux potassée, on épuise la masse résultant, pulvérisée, par de l'éther ordinaire ou de l'éther de pétrole rectifié. Etant donné les réactions produites dans ces conditions, ce procédé ne peut pas être retenu pour une analyse vraiment complète d'une cire végétale.

Quant à la méthode de DAMOY (*Thèse*, p. 50) qui consiste à séparer les alcools des carbures par la différence de solubilité de ces corps dans le benzène froid, elle ne permet pas de déterminer d'une façon précise la proportion de chacun des groupes.

Méthode à l'anhydride phtalique. — Le traitement de l'insaponifiable par l'anhydride phtalique a été fréquemment employé par divers auteurs; POWER et MOORE dans l'étude des feuilles de *Prunus Serotina*, puis ROGERSON dans celle des fleurs de *Trifolium Incarnatum*, sont les premiers à l'avoir décrit.

Nous avons suivi le mode opératoire ci-dessous :

20 gr. d'insaponifiable intimement mélangés à 20 gr. d'anhydride phtalique sont mis dans un ballon qui est chauffé au bain d'huile à 140°-150° pendant trois heures et demie en remuant fréquemment.

Après refroidissement, le produit obtenu est pulvérisé puis traité, en plusieurs fois, par 500 cm³ de mélange éther-chloroforme (moitié-moitié), qui est ensuite versé sur filtre pour éliminer l'excès d'anhydride phtalique entraîné. Le filtrat recueilli est limpide et de couleur brun rouge, plutôt clair; mis alors dans une boule à décanter, il est additionné de 200 cm³ d'une solution à 5 % de CO²Na²; après une vive agitation et après une addition de 100 cm³ de chloroforme qui facilite la séparation, nous obtenons, en deux couches bien distinctes, d'une part les solvants colorés et limpides contenant les carbures, d'autre part, la solution aqueuse ayant en suspension les sels de soude d'éthers d'acide phtalique, sous forme de flocons très blancs.

Les carbures, recueillis à part, sont séparés de leurs solvants puis traités par de la potasse alcoolique afin d'hydrolyser l'anhydride phtalique qui a pu être entraîné; par évaporation de l'alcool, reprise par l'eau chaude, filtration, lavage et séchage, nous obtenons finalement les carbures purs (indice d'acétyle : 0).

Par ailleurs, les sels de Na, décrits ci-dessus, sont recueillis sur filtre (le filtrat n'en contient pas en solution), lavés, séchés, puis hydrolysés par ébullition pendant une heure avec une solution de potasse alcoolique; par addition d'un excès d'eau, les

alcools précipitent; après filtration, lavage et séchage, les quantités obtenues sont les suivantes :

Alcools	0 gr. 83
Carbures	19 gr. 15

ce qui donne, pour 100 gr. de cire :

Carbures	60,6 %
Alcools	2,7 %

Méthode de Leys (1). — Elle est basée sur l'insolubilité à chaud des carbures dans le mélange alcool amylique-HCl fumant, à volumes égaux, tandis que les autres matières neutres de l'insaponifiable y sont solubles. Nous avons suivi le procédé indiqué par l'auteur pour la cire de Carnauba : 20 gr. d'insaponifiable placés dans un bécher forme haute sont dissous dans 200 cm³ d'alcool amylique bouillant; après refroidissement (sinon il se produit beaucoup de résinification), 200 cm³ d'HCl à 22° B. sont ajoutés en remuant bien le tout qui est alors porté doucement à l'ébullition (dès les premiers bouillons il faut arrêter, car la masse qui a beaucoup bruni deviendrait noire). Le refroidissement est alors effectué très lentement, pour faciliter les séparations, en entourant le bécher avec plusieurs litres d'eau bouillante.

Après retour à la température ordinaire, les carbures solidifiés à la surface sont réunis sous forme de gâteau qu'il est facile d'enlever avec la baguette de verre; en dessous se trouve une bouillie cristalline liquide contenant les alcools.

Les carbures séchés ayant encore, après purification, un indice d'acétyl : 7, le même traitement est effectué une seconde fois, mais avec des quantités moitié moindres d'alcool amylique et d'HCl; nous avons à ce moment un indice d'acétyl nul.

La masse contenant les alcools est reprise alors par un excès d'eau qui les précipite; après filtration, lavage et séchage, nous obtenons finalement :

Alcools	2 gr. 17
Carbures	17 gr. 44

donnant, pour 100 gr. de cire :

Carbures	55,2 %
Alcools	6,9 %

1. A. LEYS. *Journ. de Pharm. et de Chim.*, 1912, 5, p. 577 (Cires d'abeilles et de Carnauba).

Des particules noires, provenant de résinification partielle, provoquent des pertes qui expliquent le total trouvé.

Nous estimons que la méthode à l'anhydride phtalique est la seule applicable, lors de l'analyse complète et approfondie d'une cire végétale, pour les raisons suivantes :

1° Les produits obtenus par la première méthode ont conservé leur aspect habituel, un peu plus foncé simplement, tandis que, par la seconde, ils sont presque bruns et contiennent, en outre, des résines.

2° Si l'on tient compte que LEYS a évalué lui-même à 2 % environ la proportion de carbures entraînés avec les alcools par son procédé, il est évident que les deux traitements que nous avons dû faire diminuent sensiblement le pourcentage de carbures trouvés, en donnant, par contre, un chiffre bien trop fort pour les alcools.

C'est du reste cette méthode, rapide mais peu précise, qui a conduit LEYS à conclure, à tort, à l'absence de carbures dans la cire de Carnauba.

Nous retiendrons donc seulement les résultats obtenus par la méthode à l'anhydride phtalique.

CARBURES

Les carbures obtenus précédemment se présentent en une masse jaune brun, f. : 50°-58°, dont l'indice d'iode : 52 indique la présence de carbures non saturés.

Par différence de solubilité dans l'alcool éthylique, nous séparons les carbures saturés des non saturés :

25 gr. de carbures sont dissous dans 1.000 cm³ d'alcool absolu bouillant; par refroidissement lent nous obtenons :

a) Un précipité abondant qui, recueilli sur filtre, lavé à l'alcool et séché, donne 18 gr. de carbures très peu colorés, plutôt cassants, f. : 55°-60°, indice d'iode : 6,3;

b) Un filtrat très coloré contenant principalement des carbures non saturés.

Le précipité a) est soumis à un second traitement avec une quantité moitié moindre d'alcool; nous obtenons ainsi finalement 16 gr. de carbures saturés (indice d'iode : 0), presque blanc, f. : 56°-60°.

Les filtrats concentrés par distillation laissent, par évaporation lente, les *carbures non saturés* mélangés à une petite quantité de carbures saturés entraînés; ils se présentent en une masse très colorée, partie sirupeuse, partie solide (f. : 33°-40°C.) sur laquelle des essais de décoloration à l'aide de charbon activé et de noir animal donnent des résultats peu appréciables; nous pensons que, seuls, des essais de fractionnements par distillation sous pression très réduite permettront, en disposant d'une quantité suffisante de produit, d'arriver à identifier ensuite quelques-uns des constituants.

Fractionnement des carbures saturés. — La dernière dissolution dans l'alcool absolu bouillant a permis de les obtenir par refroidissement très lent sous un aspect nettement cristallin; leurs propriétés physiques concordent avec les caractères généraux des carbures saturés, à poids moléculaires élevés, signalés par MM. KLOBB, GARNIER et EHRWEIN ⁽¹⁾; en particulier, par refroidissement rapide dans l'alcool, ils se déposent sous forme pulvérulente amorphe, et leur meilleur dissolvant à froid est le benzène.

Les méthodes déjà signalées pour séparer les constituants d'un mélange de carbures sont les suivantes :

- 1° Cristallisations fractionnées dans l'éther ordinaire ⁽²⁾;
- 2° Précipitations fractionnées par addition d'alcool éthylique à 95° à la solution benzénique des carbures ⁽³⁾.

Nous avons suivi cette seconde méthode qui nous a donné toute satisfaction.

Après dissolution complète du mélange de carbures à froid dans le benzène, nous ajoutons un volume égal d'alcool éthylique à 95°; nous chauffons alors pour redissoudre le précipité formé, puis nous abandonnons à un refroidissement très lent pour faciliter le fractionnement.

Le précipité est recueilli sur filtre, lavé avec un peu d'alcool-benzène et le filtrat est additionné à nouveau d'un égal volume d'alcool à 95°.

Par plusieurs traitements semblables, nous obtenons quatre groupes de carbures dont les points de fusions, distincts, s'éche-

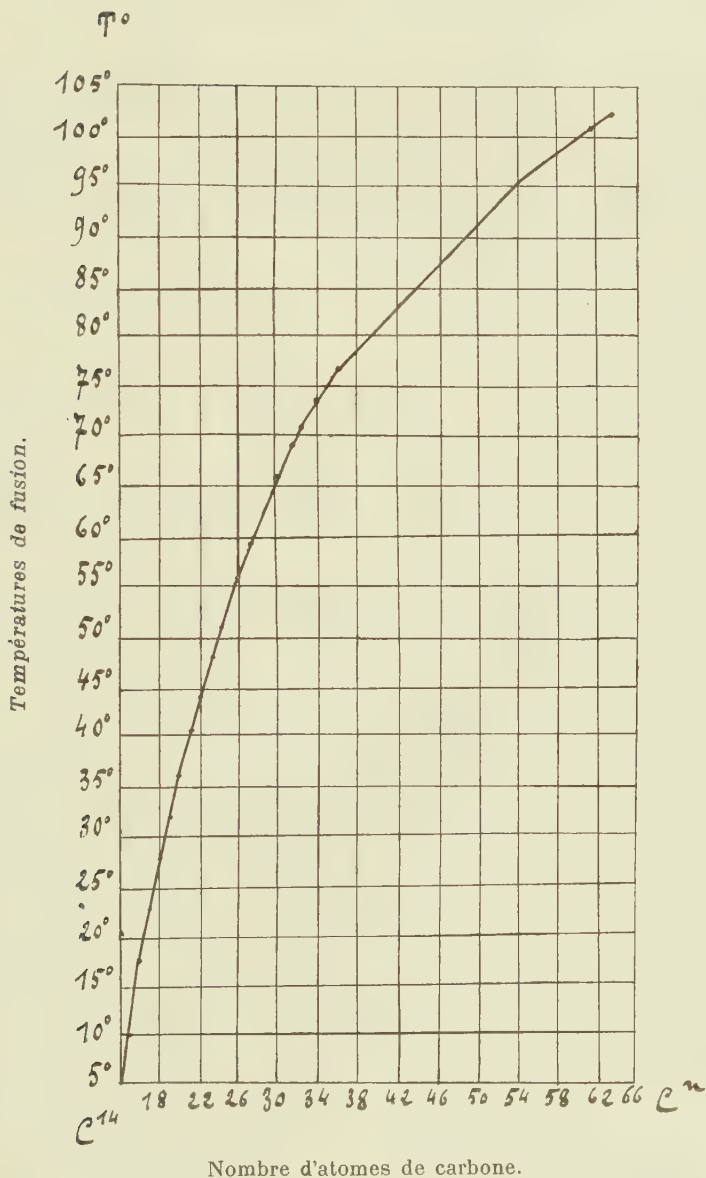
1. KLOBB, GARNIER et EHRWEIN. Caractères généraux de carbures saturés à poids moléculaires élevés. *Bull. Soc. Chim.*, 1910, 7, p. 940.

2. BUISINE. Note 1, p. 68; SCHWALB. *Bull. Soc. Chim.*, 1887, 47, p. 583.

3. DAWOY. *Thèse Faculté de Pharmacie*, Paris 1925, p. 31.

COURBE DE GASCARD

Points de fusion des carbures saturés.



lonnent de 55°-56° à 64°-65°, la plus grande partie des carbures étant dans le groupe à p. f. le plus élevé.

Après de nombreuses cristallisations effectuées dans chaque groupe, avec le mélange alcool (2/3)-benzène (1/3), nous arrivons à obtenir des corps purs, c'est-à-dire pour lesquels le point de fusion ne varie pas dans les diverses fractions obtenues par précipitations partielles.

Nous reportant alors, comme l'avait fait DAMOY pour la cire d'abeilles, à la courbe des points de fusion des carbures saturés établie par GASCARD, nous identifions :

a) Le *Triacontane* $C^{30}H^{62}$, f. : 65°5-66°, qui se distingue nettement des carbures $C^{28}H^{58}$ et $C^{32}H^{66}$ dont les points de fusion sont respectivement : 63°5 et 68°5

Ce carbure, qui se présente en très belles écailles brillantes hexagonales, a été préparé par GASCARD à partir de l'acide palmitique pur, son p. f. étant alors : 65°6-66°.

Dans la cire de fleurs de jasmin, il représente environ les trois quarts du poids total des carbures saturés.

b) L'*Heptacosane*, $C^{27}H^{56}$, f. : 59°5-59°8; ce point de fusion : 59°5 a été donné également à ce carbure préparé par KRAFFT¹⁾ en partant de la myristone et par GASCARD en partant de l'iodure de céryle (*Thèse*, p. 17).

Nous l'avons trouvé en petite quantité dans la cire de jasmin; ses solubilités sont d'une façon générale plus grandes que celles du triacontane duquel il se différencie par un aspect un peu moins brillant tout en cristallisant de la même manière.

c) Le *Pentacosane*, $C^{25}H^{52}$, f. : 54°-54°5.

Ce carbure a été isolé par DAMOY dans la cire d'abeilles (*thèse*, p. 32) avec ce même point de fusion. Malgré des solubilités un peu plus grandes que celles de l'heptacosane, il reste cependant très peu soluble dans l'alcool à froid. Il se présente en lamelles hexagonales presque mates, l'aspect brillant des carbures disparaissant à mesure de la diminution des poids moléculaires.

Nous signalons également dans la cire de jasmin la présence d'un autre carbure saturé à point de fusion un peu inférieur à 50° (probablement le tricosane, $C^{23}H^{46}$, f. : 48° déjà isolé par PROPHÈTE dans la cire de fleurs de rose). Le peu de matière nous a empêché de l'identifier avec certitude.

1. KRAFFT. Préparation de l'heptacosane à partir de la myristone. *Bull. Soc. Chim.*, 1882, 38, p. 394.

Nota. — Nous n'avons pas rappelé les nombreuses cires dans lesquelles ces différents carbures ont été signalés pour les raisons exposées dans la conclusion de la première partie de ce travail.

ALCOOLS

Ce groupe, obtenu par le traitement à l'anhydride phtalique, se présente, après séchage complet, sous un aspect amorphe, parfaitement blanc, f. : 72°-74°.

La faible proportion d'alcools gras dans la cire de jasmin ne nous a pas permis de disposer d'une quantité de matière assez grande pour en faire une étude approfondie; cependant, plusieurs cristallisations dans l'alcool absolu nous ont donné finalement un alcool pur à point de fusion constant : 74°8-75°3; un indice d'iode nul montre que nous sommes en présence d'un alcool saturé.

En nous reportant à l'étude des alcools faite par DAMOY (thèse, p. 39) nous voyons que ce point de fusion correspond tout à fait à celui donné pour l'alcool néocérylique $C^{25}H^{52}O$; c'est alors que nous avons fait les dérivés suivants :

Éther acétique : Quelques décigrammes de l'alcool obtenu sont mis à bouillir (refrigérant ascendant) avec vingt fois leur poids d'anhydride acétique pendant trois heures et demie; la masse est alors versée dans un excès d'eau froide où l'éther précipite sous forme de flocons blancs qui sont recueillis sur filtre, rincés à fond à l'eau tiède et séchés. Cet éther, cristallisé ensuite dans l'alcool, a un p. f. presque instantané : 59°5.

Acide obtenu par oxydation. — Nous avons suivi la méthode de GASCARD (thèse, p. 53) qui décrit en détail l'obtention de l'acide correspondant à un alcool de poids moléculaire élevé par oxydation de ce dernier au moyen du bichromate de potassium en solution acétique.

L'acide que nous avons obtenu par ce procédé avait comme point de fusion : 77°5-78°.

Si nous comparons les résultats suivants :

OBTENU
Alcool, f. : 74°8-75°3.
Ether acétique, f. : 59°5.
Acide obtenu par oxydation, f. :
77°5-78°.

THÈSE DAMOY
Alcool néocérylique $C^{25}H^{52}O$, f. :
75°-75°5.
Ether acétique, f. : 59°-59°5.
Acide néocérotique $C^{25}H^{50}O^2$ obtenu
par oxydation, f. : 77°5-78°.

nous pouvons conclure que l'alcool néocérylique, $C^{25}H^{50}O$, se trouve dans la cire de jasmin : il semble être le principal constituant des alcools, car nous n'avons séparé que des traces d'un autre à point de fusion voisin de 70° et qu'il ne nous a pas été possible d'identifier.

A titre documentaire, voici les méthodes connues actuellement pour séparer les constituants d'un mélange d'alcools :

1^o Cristallisations fractionnées dans le benzène (thèse GASCARD) ;

2^o Filtration à température fixe du mélange d'alcools dissous dans l'alcool à 95° ou le benzène, ou bien de leurs éthers acétiques ou oxaliques dans l'acétone (thèse DAMOY).

TRAITEMENT DES ACIDES

A. — *Acides solubles.*

Ils sont obtenus de la manière suivante : le filtrat et les eaux de lavage recueillis lors du traitement de la cire saponifiée par le $CaCl^2$ (voir page 69) sont mis dans un flacon de 5 litres et additionnés d'un excès d' HCl pur à $22^{\circ} B.$; tout en restant limpide la liqueur dégage à ce moment la forte odeur aromatique qui caractérise les acides volatils ou solubles dans les cires. Nous ajoutons alors 40 à 50 cm³ de chloroforme que nous laissons quatre à cinq jours en contact en agitant le plus souvent possible.

La liqueur qui était primitivement jaune est devenue tout à fait incolore tandis que le chloroforme est jaune brun clair ; à l'aide d'une boule à décanter, il est séparé, lavé, pour éliminer les traces d' HCl , séché sur $CaCl^2$, puis évaporé doucement.

Les acides obtenus se présentent en un produit visqueux brun rouge, partie liquide, partie solide. Ils dégagent une odeur plutôt agréable et surtout extrêmement forte, car, pour bien la percevoir, il faut les diluer avec un solvant neutre.

Étant donné leur petite quantité, nous n'avons pu faire que les observations suivantes :

Proportion trouvée : 1,3 % (1,6 % d'après les indices).

Indice de neutralisation : 119.

Ils contiennent des acides non saturés car ils fixent de l'iode.

B. — *Acides insolubles.*

Les acides insolubles, à l'état de sels de Ca, sont restés dans le Soxhlet à la fin de l'épuisement, par l'éther, de l'insaponifiable.

Traitement par l'acide acétique cristallisable. — Après évaporation du solvant retenu, les sels de Ca mélangés au sable et à la pierre ponce granulée sont introduits dans un ballon de 1 litre et additionnés de 500 à 600 cm³ d'acide acétique cristallisable, puis portés, peu à peu, à l'ébullition qui est maintenue un quart d'heure environ, en agitant fréquemment, afin de libérer la totalité des acides de leurs sels.

La solution acétique, fortement colorée en brun rouge, est versée ensuite, en un filet, dans un excès d'eau tiède, ce qui provoque la séparation des acides gras qui se réunissent à la surface où ils se solidifient (le résidu inerte resté dans le ballon a été repris lui-même à plusieurs reprises par de petites quantités d'acide acétique bouillant). Finalement les acides libérés sont recueillis sur filtre (le filtrat n'en retient pas en solution acétique diluée) et lavés à fond à l'eau tiède puis très chaude jusqu'à neutralité des eaux de lavage.

Après séchage complet, ces acides, qui retiennent encore des matières inertes, sont repris par du benzène tiède où ils se dissolvent facilement et filtrés.

Par évaporation du solvant, nous obtenons :

Acides insolubles 28 gr. 3

Nota. — Pour la libération des acides gras de leurs sels de Ca nous avons trouvé l'emploi de l'acide acétique cristallisable bien préférable à celui de l'HCl 22° B. au 1/3, conseillé souvent par les auteurs, et que nous avons essayé comparativement. Le premier acide a, en effet, l'avantage de dissoudre les acides gras libérés et de faciliter ainsi l'action sur les sels de Ca restants; avec l'HCl, au contraire, les acides gras libérés peu à peu, étant insolubles, se mélangent aux sels de Ca restants et rendent très difficile la transformation complète de ceux-ci.

Le mélange des acides obtenus se présente en une masse peu homogène, rouge brun assez foncé, dont le point de fusion compris entre 60° et 72° et l'indice d'iode 41, 6 indiquent la complexité.

L'indice de neutralisation est 190 (deux essais concordants).

ESSAIS DE DÉTERMINATION DES PROPORTIONS D'ACIDES SATURÉS ET NON SATURÉS

Les méthodes employées pour cette détermination sont basées sur la différence de solubilité des sels des acides gras dans les solvants organiques. Dans la pratique, quatre sels ont été utilisés : ceux de lithium, thallium, plomb et cuivre.

1° SELS DE LITHIUM. — Nous ne faisons que citer cette méthode préconisée par PARTHEIL et FÉRIÉ⁽¹⁾, mais dont les résultats sont tout à fait douteux, d'après FAHRION et FARNSTEINER.

2° SELS DE THALLIUM. — Selon HOLDE, SELIUM et BLEYBERG⁽²⁾, ces sels permettent la séparation quantitative des acides gras saturés solides d'avec les acides non saturés liquides. Etant donné l'emploi peu courant de ces sels, ce procédé n'est jamais entré dans la pratique.

3° SELS DE PLOMB. — Leur emploi constitue la méthode classique presque toujours employée par les auteurs : elle est basée sur l'insolubilité dans l'éther des sels de plomb des *acides gras saturés*.

Déjà proposé par GUSSEKROW en 1828 et mis en pratique par VARRENTRAP en 1840, ce procédé a été récemment mis au point par BAUGENAN et JAMIESEN⁽³⁾ pour l'analyse d'huiles ; malgré de nombreuses expériences, ces auteurs n'ont pas pu obtenir une séparation rigoureuse des deux catégories d'acides et, pour remédier à ce défaut, ils ont déterminé une formule de correction d'après laquelle, selon eux, le pourcentage A des acides non saturés qui polluent les acides saturés est :

$$A = \frac{\text{Indice d'iode des acides saturés}}{\text{Indice d'iode des acides non saturés}} \times 100.$$

1. D'après LEWKOWITCH. *Chemical technology and analyses of oils, fats and waxes*, 1909, 4^e édit., p. 476.

2. *Chem. Zeitung*, 1924, 48, p. 448, et *Ann. de Chim. analyt.*, 1925, 7, 2^e série, p. 28.

3. J. BAUGENAN et S. JAMIESEN. Séparation et détermination des acides gras saturés et non saturés par la méthode des sels de plomb et de l'éther. *Chem. Umschau*, 30, 1923, p. 275.

Malgré différents essais, cette méthode n'a rien donné avec le mélange d'acides purs dont nous disposions ; en voici la raison : le précipité obtenu lors de l'addition d'acétate de plomb à 20 p. 100 est floconneux et se rassemble sur le filtre en une masse amorphe retenant beaucoup d'eau alors que, d'après les auteurs de ce procédé, il devrait être cristallin et adhérer fortement aux parois de la capsule ; en outre, malgré un séchage complet du précipité, le traitement par l'éther n'en dissout qu'une partie infime alors que l'indice d'iode de la partie insoluble reste important.

Étant donné le peu de précision de cette méthode qui nécessiterait peut-être aussi certaines modifications pour un très bon rendement avec les cires végétales, nous l'avons alors abandonnée.

4° SELS DE CUIVRE. — Cette méthode a été appliquée par Leys (1) à la cire de Candelilla : elle est basée sur la solubilité dans le benzène des sels de cuivre des acides non saturés, ceux des acides saturés y étant insolubles.

En suivant très exactement le procédé décrit par l'auteur, y compris la saponification initiale effectuée sur 10 gr. de cire, nous avons été arrêté par une résinification partielle qui s'est produite brusquement au moment de la libération par HCl fumant des acides non saturés de leurs sels de cuivre dissous dans le benzène.

Nous avons alors modifié ce procédé en l'appliquant au mélange d'acides purs dont nous disposions ; après neutralisation exacte par la potasse alcoolique et dilution avec de l'eau tiède, l'addition d'une solution bouillante de sulfate de cuivre a permis de recueillir facilement les acides gras à l'état de sels de cuivre. Après les avoir lavés et séchés, ils sont laissés en contact avec du benzène pendant quarante-huit heures, à froid, en agitant à diverses reprises ; par filtration, les sels insolubles sont séparés tandis que le filtrat benzénique, très limpide, est coloré en vert clair. L'addition d'HCl à 22° B. dans ce filtrat ne provoque alors aucune résinification et libère les acides non saturés qui restent en solution dans le benzène.

Malheureusement, le lavage à fond de la solution benzénique,

1. A. LEYS. Recherches sur la cire de Candelilla et les cires végétales. *Journ. de Pharm. et Chim.*, 1925, 1, p. 417-425.

nécessaire pour la débarrasser du CuCl_2 et de l'excès d' HCl , provoque des pertes qui faussent les résultats quantitatifs de ce procédé. Par ailleurs, au point de vue qualitatif, les indices d'iode de chacun des deux groupes montrent que cette méthode présente une approximation au moins égale à celle mise au point précédemment par BAUGENAN et JAMIESON à l'aide des sels de plomb.

C'est alors que, dans l'espoir d'arriver à une séparation sinon quantitative du moins qualitative des acides non saturés d'avec les saturés, nous avons essayé la méthode par oxydation de HILDTCH, appliquée récemment par SCHUSTER¹ à l'huile de ricin.

3^e MÉTHODE PAR OXYDATION. — Nous l'avons adaptée aux acides de la cire de jasmin d'après le mode opératoire suivant, qui se résume ainsi :

Transformation du mélange d'acides en leurs éthers éthyliques, puis oxydation par le permanganate de potassium et séparation des produits d'oxydation d'avec les éthers saturés par un traitement au Co^2Na^2 en présence d'un solvant.

Éthérification. — Dans un petit ballon, 4 gr. du mélange d'acides sont dissous dans 175 cm³ d'alcool éthylique à 96°; ils sont soumis alors à l'action d'un courant d' HCl gazeux, sec, jusqu'à refus, en maintenant la température à 70°. Cette opération se passe normalement sans aucune résinification.

Le contenu du ballon est versé ensuite en un mince filet dans un excès d'eau froide où les esthers précipitent sous une forme floconneuse.

Après avoir été lavés et séchés à fond, nous obtenons :

4 gr. 1 d'esthers éthyliques, f. : 48°-52°.

Indice d'iode : 24,8.

Ces esthers, de couleur légèrement plus foncée que le mélange initial d'acides, ont une odeur agréable. Ils se dissolvent complètement, quoique assez difficilement, dans l'acétone, ce qui permet de suivre le traitement d'oxydation décrit par les auteurs.

Oxydation. — 2 gr. 5 du mélange d'éthers sont dissous à chaud dans 175 cm³ d'acétone; ils sont oxydés alors en ajoutant 6 gr. de MnO_4K et en maintenant l'ébullition avec réfrigérant à

1. G. SCHUSTER. Oxydation de l'huile de ricin par la méthode HILDTCH. *Journ. Pharm. et Ch.*, 1931, **13**, p. 8.

J. BOUGAULT et G. SCHUSTER. *Journ. Pharm. et Ch.*, 1931, **13**, p. 5.

reflux pendant deux heures. L'acétone est ensuite distillée, les 30 derniers centimètres cubes étant évaporés après avoir transvasé le tout dans une capsule pour éviter dans le ballon les violents soubresauts provoqués par l'oxyde de manganèse.

Puis le résidu est mélangé *intimement* avec 8 gr. de métabisulfite de Na et additionné de 200 cm³ d'eau chaude (65° C.) provoquant une réaction tumultueuse ; en versant ensuite, lentement, 12 cm³ d'une solution d'SO³H² à 25 %_v, nous obtenons une réaction franchement acide en même temps qu'une décoloration complète, ce qui permet de supprimer le léger chauffage conseillé par les auteurs.

Après refroidissement, toute la solution (qui contient en suspension les esthers saturés et les produits acides formés par l'oxydation) est versée dans une boule à décantier.

Ayant vérifié la solubilité complète de ces produits dans l'éther ordinaire, qui est supérieur à ce point de vue au tétrachlorure de carbone, au benzène et au chloroforme, nous ajoutons alors 300 cm³ de ce solvant dans la boule à décantier. Après une vive agitation la dissolution est complète et les deux phases liquides se séparent bien. La couche éthérée est séparée et lavée trois fois avec un égal volume d'eau pour éliminer les traces d'SO³H² entraîné (vérification par BaCl²). Nous appliquons alors le :

Traitement au CO³Na² pour séparer les esthers saturés des produits d'oxydation. — Dans ce but, nous versons 25 cm³ d'une solution à 10 %_v de CO³Na² dans la boule à décantier qui contient la couche éthérée décrite ci-dessus ; après une agitation qui provoque une assez vive réaction, la séparation se fait très bien et l'on obtient, comme l'indique SCHUSTER, une liqueur limpide jaune, tandis que l'éther, absolument incolore, semble ne rien retenir en solution. Après décantation de la phase aqueuse il faut faire encore deux traitements avec 10 cm³ de CO³Na² à 10 %_v pour qu'il n'y ait plus aucun sel de soude d'acides gras qui passe en solution.

Les trois solutions sodiques obtenues sont réunies dans un grand bécber et additionnées lentement d'une solution d'HCl à 20 %_v jusqu'à réaction acide au tournesol ; la réaction est très vive et des acides gras libérés se rassemblent à la surface, tandis que des traces huileuses apparaissent également. Le tout est versé alors dans une boule à décantier où l'on ajoute 50 cm³ d'éther ordinaire qui dissout complètement les produits gras après agitation ; la couche éthérée, colorée en jaune, est lavée

ensuite pour éliminer les traces d'HCl entraîné, puis séchée sur CaCl_2 et le solvant évaporé; nous obtenons ainsi : *0 gr. 45 de produits d'oxydation des acides non saturés*. Ils sont de consistance sirupeuse, très colorés, et d'odeur désagréable.

ORTENTION DES ACIDES GRAS SATURÉS. — La couche éthérée incolore, séparée lors du traitement par le CO_2Na à 10 %, doit contenir les éthers saturés; après séchage de celle-ci sur CaCl_2 et évaporation du solvant il est obtenu en effet :

1 gr. 65 d'éthers saturés f. : $49^{\circ}\text{--}52^{\circ}$, indice d'iode : 0. Ils sont presque incolores avec une légère odeur agréable. Une saponification rapide permet d'avoir le mélange d'acides gras saturés correspondant.

L'application de la méthode par oxydation de HILDITCH, déjà faite avec succès par BOUGAULT et SCHUSTER pour l'huile de ricin, se révèle donc très intéressante également pour les acides gras des cires végétales. Si, au point de vue quantitatif, elle ne donne pas des chiffres absolus, au point de vue qualitatif elle est supérieure aux autres méthodes déjà exposées.

Il sera intéressant d'en vérifier les résultats avec de nombreux exemples parmi les cires végétales. Nous signalons enfin qu'au point de vue rendement de ce procédé nous avons obtenu des résultats très sensiblement meilleurs en déplaçant par le chloroforme les fractions appréciables d'éther ordinaire entraînées par chaque lavage; cette addition, faite en petite quantité, permet en effet de décantier à nouveau une partie du premier solvant qui retient toujours des matières grasses, séparation qui, sans cela, ne s'effectue pas, même après plusieurs jours.

Les résultats finalement obtenus ont été les suivants :

Acides saturés	77 " "
Acides non saturés	23 " "

Acides non saturés. — Par action de l'alcool éthylique à froid sur le mélange d'acides, nous séparons facilement les parties les plus solubles qui contiennent presque la totalité des acides non saturés, d'après l'indice d'iode de la fraction restante. Malheureusement, ils sont extrêmement colorés et nous n'arrivons pas à éliminer d'une façon appréciable la matière colorante; en outre, l'ensemble est très peu homogène et des essais de fractionnement par divers solvants ne nous ont conduit à rien de précis.

Examinant alors les produits d'oxydation obtenus par la méthode de HILDITCH, nous constatons qu'ils sont de composition complexe, ne permettant pas la séparation de corps cristallins à points de fusion précis; nous sommes plutôt en présence d'un mélange constitué principalement par un liquide organique sirupeux à point d'ébullition élevé.

Nous avons essayé enfin la méthode d'oxydation avec une solution de $MnO \cdot K$ à 1,5 %, décrite par POWER et SALWAY, dans l'analyse des fleurs de *Trifolium pratense*; bien que la présence des matières colorantes gêne les séparations, nous avons obtenu finalement quelques cristaux que le point de fusion : 127°-129° permet d'identifier vraisemblablement avec l'acide dihydroxystéarique. Nous concluons donc à l'existence probable de l'acide oléique dans la cire de jasmin.

Acides saturés. — Voici les différentes méthodes signalées par les auteurs pour la séparation des acides à poids moléculaires élevés :

1° *Méthode de Heintz* ou précipitation fractionnée par un acétate métallique. Ce procédé est également recommandé par DRAGENDORFF qui emploie l'acétate de magnésie et écrit à ce sujet : « Ce réactif précipite les acides de la série grasse plus facilement que l'acide oléique et ses homologues; il précipite aussi les acides gras proprement dits $C^{n-2}H^{2n-4}O_2$ d'autant plus facilement qu'ils sont riches en carbone. » Cependant, cette méthode appliquée par MARIE (1) à la séparation des acides dans la cire d'abeilles n'a pas donné de bons résultats, et MARIE prétend, qu'excellente pour les acides de graisses, elle est bien moins avantageuse pour les acides de cire.

Nous n'avons pas trouvé d'exemple d'application de cette méthode aux cires végétales;

2° *Méthode de Haller* : par distillation fractionnée du mélange d'éthers méthyliques;

3° *Méthode de Marie* ou dissolutions fractionnées dans l'alcool méthylique bouillant; cet auteur trouve ce procédé incomparablement supérieur à tous ceux de cristallisations ou précipitations fractionnées pour la séparation des acides cérotique et mélissique;

4° *Méthode de Damoy* (Thèse, p. 56) : filtration à température

1. MARIE. C. R. Acad. Sc. 1894, **119**, p. 428 et thèse 1895.

fixe de la dissolution du mélange des acides dans l'alcool éthylique à 95°; cette méthode, qui a l'inconvénient d'être très longue, donne, par contre, de bons résultats.

Voici le mode opératoire que nous avons trouvé le meilleur :

Le mélange d'acides gras saturés obtenu après le traitement par oxydation de HULBERT est dissous à chaud dans cinquante fois son poids d'alcool éthylique à 95°; par refroidissement lent, nous obtenons un précipité très volumineux qui, après lavage à l'alcool et séchage, a comme p. f. : 77°-79°, tandis que la faible proportion d'acides obtenus par évaporation du filtrat fond à 60-65°.

Un second traitement avec l'alcool à 95° du produit f. : 77°-79° n'élève que de 1° le p. f. du précipité obtenu. C'est alors que, nous reportant à la méthode de MARIE, nous constatons que deux traitements avec cinquante fois le poids d'alcool méthylique pur bouillant permettent d'élever ce p. f. à 82°5-83°. Après séchage et afin d'obtenir un produit bien cristallin, nous effectuons successivement trois cristallisations dans le mélange alcool (2/3)-benzène (1/3), ce qui nous conduit à l'obtention d'un acide pur dont le point de fusion constant est 86°3-86°5.

Nous sommes donc en présence de l' :

Acide montanique $C^{38}H^{78}O^2$, dont le point de fusion donné par DAMON est 86°5-86°8.

Pour nous en assurer tout à fait nous avons effectué son titrage acidimétrique avec une solution de potasse alcoolique $\frac{N}{8}$ après dissolution de l'acide gras dans quatre-vingts fois son poids d'alcool éthylique (95°) neutre, à chaud.

Ce titrage a conduit au P. M. : 440, confirmant ainsi la formule ci-dessus, puisque :

Acide $C^{38}H^{78}O^2$	P. M. 424
Acide $C^{38}H^{78}O^2$	P. M. 438
Acide $C^{38}H^{78}O^2$	P. M. 452

L'acide montanique cristallise en lamelles hexagonales isolées ou accolées, très brillantes. Il est soluble dans l'alcool à chaud et à peu près insoluble à froid; le benzène semble être son meilleur solvant, tandis que l'alcool méthylique est le plus mauvais.

C'est le principal constituant des acides dans la cire de jasmin.

Nous avons traité ensuite le mélange d'acides gras saturés, f. : 60°-65° obtenu lors de la séparation de l'acide montanique.

Après dissolution de ce mélange dans l'alcool éthylique à 95°, des essais de précipitations fractionnées à l'aide d'acétate de baryum par en solution à 10 %, selon la méthode de HEINTZ, ne nous ont pas donné de bons résultats; les points de fusion des acides libérés ensuite par HCl au 1/3 n'étaient pas assez distincts dans les diverses fractions.

Ce sont des cristallisations fractionnées dans l'alcool éthylique à 80° et à 60° qui nous ont donné les meilleurs résultats; nous avons obtenu finalement :

1° Un acide à p. f. constant : 59°-59°3, en trop faible proportion pour pouvoir déterminer sa formule;

2° Un autre acide f. : 54°3 que l'indice d'acidité nous a permis d'identifier avec l'*acide myristique* $C^{14}H^{28}O^2$ que l'on trouve dans le beurre de muscade et dont le p. f. : 54° correspond tout à fait au nôtre.

L'acide myristique obtenu après dissolution dans l'alcool dilué a un aspect amorphe ne permettant pas de distinguer des cristaux; il est facilement soluble dans les divers solvants et il faut diluer fortement l'alcool fort pour le précipiter.

TRAITEMENT DES SELS DE Ca COMPLEXES

Ces sels ont été obtenus dans le traitement par le benzène de l'insaponifiable brut (précédemment page 70). L'hypothèse de LEYS à leur sujet est qu'ils proviennent d'acide-alcools à poids moléculaires élevés; ceci est d'autant plus intéressant à vérifier que cet auteur signale leur présence non seulement dans la cire de Candelilla mais encore dans de nombreuses autres cires végétales.

Afin d'identifier ces corps nous avons opéré de la façon suivante :

Après avoir pulvérisé le produit bien sec, nous l'avons projeté par fractions dans l'acide acétique cristallisable bouillant (trente fois son poids); puis, après la dernière addition, nous avons maintenu pendant une demi-heure l'ébullition, en nous servant d'un réfrigérant à reflux, afin d'avoir une transformation complète.

La liqueur acétique à ce moment est limpide et de couleur rouge brun foncé.

Elle est additionnée alors d'un volume double d'eau froide, ce qui provoque un précipité floconneux abondant (*Nota* : en faisant couler la solution acétique dans un excès d'eau froide, le précipité est tellement fin qu'il traverse les filtres.)

Le précipité obtenu est versé sur filtre et lavé à fond à l'eau froide puis chaude jusqu'à neutralité des eaux de lavage (le calcium est de nouveau caractérisé nettement dans le filtrat).

Après séchage, il se présente sous un aspect granuleux rouge brun foncé; son p. f. n'est pas net du tout, une partie semblant fondre vers 60°-70° tandis que le reste n'est pas liquéfié vers 200°.

Par combustion il ne laisse aucune cendre.

Des essais de décoloration, effectués avec du charbon activé et du noir animal, ne nous ont pas permis de décolorer complètement ce produit.

Etant donné que la fraction dont le point de fusion est compris entre 60° et 70° est vraisemblablement de l'insaponifiable entraîné, nous avons essayé de l'éliminer en tenant compte du fait que l'ensemble du produit présente la réaction de LIEBERMANN-SALKOWSKI, réaction qui ne peut être provoquée que par la fraction à p. f. très élevé.

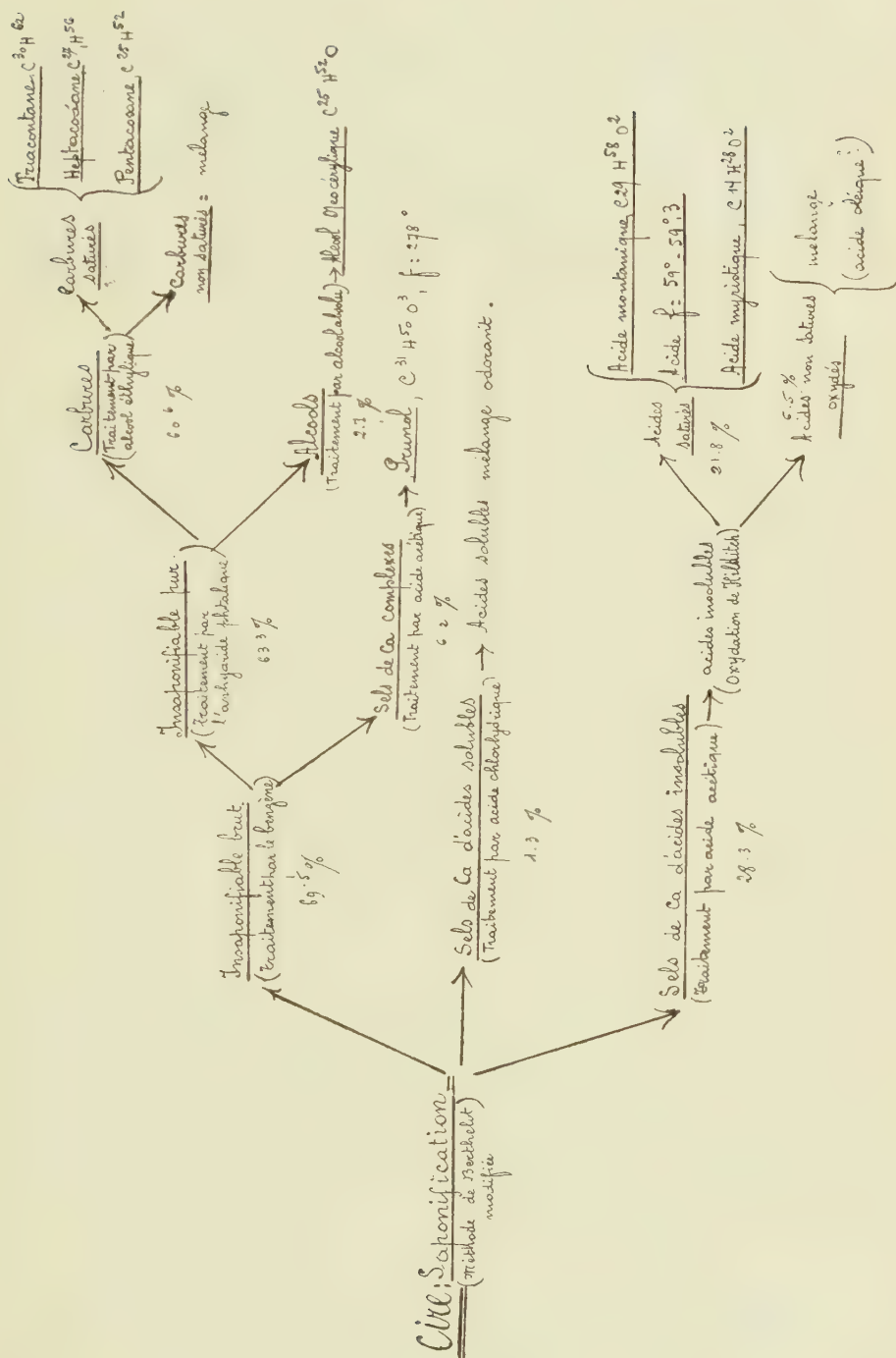
C'est alors que nous avons tenté de séparer ces deux parties à l'aide d'un très grand nombre de solvants : l'emploi de l'alcool éthylique ou méthylique, du benzène, de l'éther, de l'acétone, de l'acétate d'éthyle et de l'acide acétique, nous ont conduit à des résultats absolument nuls par suite de la très grande solubilité du mélange dans tous ces solvants; des précipitations fractionnées dans l'alcool dilué et dans des mélanges d'alcool dilué et d'acétate d'éthyle ne nous ont pas permis non plus de séparer ce mélange.

Finalement, seul, l'*éther de pétrole* nous a conduit à une séparation parfaite :

Par épuisement à chaud avec l'éther de pétrole, nous avons éliminé totalement une fraction f. : 60°-61°, ne présentant pas de réaction de phytostérol, et dont le p. f. était exactement celui de l'insaponifiable pur obtenu par décantation. Le résidu, complètement insoluble dans ce solvant, se présente en petits copeaux cassants, de couleur grise, ayant un point de fusion supérieur à 250° et mal défini; il suffit de dissoudre une trace de ce résidu dans 3 ou 4 cm³ d'anhydride acétique, pour provoquer par addition de quelques gouttes d'SO₄H² pur une coloration intense pourpre qui vire au violet puis au bleu foncé et

ANALYSE DE LA CIRE DE FLEURS DE JASMIN

— 89 —



finalement au vert olive; cette réaction de LIEBERMANN-SALKOWSKI sert à caractériser les phytostérols.

Après avoir laissé ce produit pendant quelques jours dans un dessiccateur, nous avons constaté qu'en le traitant par l'alcool absolu nous obtenions d'une part un faible résidu insoluble dont le p. f. très élevé n'était pas défini; d'autre part, une partie soluble qui, par concentration du solvant (*lentement à l'air*) se précipitait en belles aiguilles soyeuses que nous avons séparées.

Après avoir lavé légèrement à l'alcool ce précipité, nous l'avons séché; ses caractéristiques sont les suivantes :

P. F. 278°

Il donne la réaction de LIEBERMANN-SALKOWSKI, mais ne possède pas de doubles liaisons, car il ne décolore pas du tout une solution alcoolique d'iode, même après quarante-huit heures de contact.

Sa propriété, déjà établie, de donner des combinaisons avec les éléments métalliques a permis d'obtenir facilement une combinaison sodique cristallisée, à l'aide d'une solution diluée de soude caustique; la quantité dont nous disposions n'était pas suffisante pour mesurer son indice de neutralisation.

Nous avons préparé, par ailleurs, les dérivés diacétylé et monoacétylé.

Dérivé diacétylé. — Après ébullition, pendant trois heures et demie, de ce corps avec un grand excès d'anhydride acétique, nous avons évaporé la majeure partie de ce solvant; par refroidissement nous avons obtenu, après vingt quatre heures, le dérivé diacétylé en fines aiguilles brillantes; lavé et séché son p. f. est : 180°-182°, il se solidifie en élevant la température; on a ensuite : p. f. : 300°.

Dérivé monoacétylé. — Ayant dissous une partie de ce dérivé diacétylé dans l'alcool éthylique à 70 %, nous maintenons pendant deux heures l'ébullition de la solution; ce traitement élimine un groupe acétyl et donne par refroidissement le dérivé monoacétylé fondant à 290°.

Toutes ces caractéristiques physiques et chimiques permettent d'identifier ce corps avec le :

Prunel. $C^{24}H^{50}O^2$

déjà isolé par POWER et MOORE (p. f. : 275°-277°) dans les feuilles de *Prunus serotina* (précédemment : page 31).

Ces auteurs ont pensé qu'un des groupes hydroxyl du *prunol* possède des propriétés phénoliques; ceci paraît en effet probable, mais nous estimons que la constitution du *prunol*, de même que celle des corps similaires comme l'*oléanol* et le *malol* (longuement décrits dans la première partie de ce travail), n'a pas encore été assez étudiée pour que l'on puisse être affirmatif à ce sujet. De nombreux travaux sont encore nécessaires pour connaître à fond ces corps complexes.

Nous avons résumé dans le tableau ci-contre la marche et les résultats de l'analyse de la cire de jasmin.

CONCLUSIONS

Dans la première partie de cette étude, après un aperçu sur les cires végétales au point de vue botanique, nous avons énuméré, par ordre chronologique et selon leur origine sur la plante, les nombreux travaux effectués à leur sujet. Cet exposé des résultats d'ordre chimique déjà publiés permet :

- 1° De comprendre tout l'intérêt des cires végétales comme matériaux de recherches;
- 2° De faire ressortir des divergences incompatibles entre certains résultats publiés et, par suite, de démontrer la nécessité d'un contrôle rigoureux dans les recherches, afin de faire progresser d'une façon définitive nos connaissances.

Dans la seconde partie de ce travail, nous avons exposé l'étude que nous avons personnellement faite de ce qu'on appelle couramment « cire de fleurs de jasmin » (*Jasminum grandiflorum*) et qui est en fait une partie de l'extrait éthéro-pétrolique des pétales de ces fleurs (la fraction de cet extrait insoluble dans l'alcool) :

- 1° Après la détermination des constantes physiques et des indices chimiques, nous avons montré que la méthode d'analyse par saponification est préférable aux méthodes par « distillation sèche », par « cristallisations multiples », ou par « fractionnements au moyen d'un ou plusieurs solvants »;
- 2° Nous avons mis au point une méthode de saponification que nous avons dénommée « saponification par la méthode de BERTHELOT modifiée », en montrant ses avantages sur les méthodes suivantes :
 - a) Méthode classique de BERTHELOT; b) méthode à l'alcool

propylique; c) méthode de BERG; d) méthode de WICHMANN; e) méthode de LEYS;

- 3° Nous avons démontré la supériorité de la méthode à l'anhydride phtalique sur la méthode de LEYS, pour la séparation des constituants du mélange carbures-alcools;
- 4° Nous avons mis au point, pour une cire végétale, la méthode par oxydation de HILDITCH, permettant de déterminer les proportions d'acides saturés et non saturés; en même temps, nous avons fait ressortir son avantage sur les méthodes plus connues aux sels de lithium, thallium, plomb et cuivre;
- 5° Nous avons exposé les meilleures conditions d'application des diverses méthodes : de HEINTZ, de HALLER, de MARIE et de DAMOY en vue de la séparation des constituants d'un mélange d'acides gras saturés;
- 6° Nous avons fait ressortir l'intérêt de l'emploi de l'éther de pétrole pour séparer les corps complexes, à réactions de phytostérol, du type « malol » et « prunol ».

L'application des diverses méthodes énumérées ci-dessus nous ont permis de déterminer les proportions des différents groupes de constituants et d'isoler :

- 1° Les carbures saturés : *triacontane*, $C^{30}H^{62}$; *heptacosane*, $C^{27}H^{56}$; *pentacosane*, $C^{25}H^{52}$;
- 2° L'alcool *néocérylique*, $C^{25}H^{52}O$;
- 3° Les acides saturés : *montanique*, $C^{30}H^{58}O^2$; *myristique*, $C^{14}H^{28}O^2$, et des traces d'un acide, f. : 59° - $59^{\circ}3$;
- 4° Un mélange, en faible proportion, d'acides non saturés que nous pensons constitué principalement par de l'acide oléique;
- 5° Le *prunol*, $C^{21}H^{30}O^2$ (f. : 278°).

Nous signalons, par ailleurs, les difficultés considérables rencontrées pour l'identification des corps non saturés : étant donné leur propriété de retenir énergiquement les matières colorantes, en même temps qu'une vive tendance à se transformer ou se résinifier, une analyse vraiment complète de ces corps est d'une réalisation particulièrement délicate. Nous n'avons pas, d'autre part, cherché à faire pour l'instant l'identification des pigments qui donnent à la « cire de jasmin » sa couleur brune.

Étant donné la grande diversité des corps rencontrés dans les cires végétales, les méthodes employées dans ce travail serviront, du moins nous l'espérons, à guider les recherches ultérieures: c'est seulement par l'observation et à l'aide d'essais méthodiques que nous augmenterons, en toute certitude, nos connaissances sur les cires et, d'une façon plus générale, sur les extraits lipoidiques d'organes végétaux.

VU :

Le Président de Thèse.
M. JAVILLIER.

VU ET APPROUVÉ :

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
S. CHARLÉTY.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	9
PLAN	11

PREMIÈRE PARTIE

Les cires végétales	13
Principaux caractères botaniques :	
Formation de la cire	14
Différents aspects de la cire	14
Rôle de la cire	15
Etude historique des travaux effectués	16

Cires de racines et de rhizomes.

<i>Apocynum androsaemifolium</i>	16
<i>Veronica virginica</i> (<i>Leptandra</i>)	17
<i>Gelsemium sempervirens</i>	17
<i>Withania somnifera</i>	17
<i>Taraxacum officinale</i>	18
<i>Gaulophyllum thalictroides</i>	18
<i>Sarsaparilla</i>	18
<i>Brauneria angustifolia</i>	19
<i>Ferula sumbul</i>	19

Cires de tiges et d'écorces.

<i>Ceroxylon andicosa</i>	19
<i>Saccharum officinarum</i>	20
Graminées	20
<i>Fagus sylvatica</i>	20
<i>Cinchona ledgeriana</i>	20
<i>Candelilla</i>	21
<i>Jatropha curcas</i>	21
<i>Olea Europæa</i>	21
<i>Prunus serotina</i>	21
<i>Cane-Grass</i> (<i>Glyceria ramigera</i>)	22

Cires de fibres.

<i>Linum</i>	22
<i>Gossypium</i>	23
<i>Eriodendron et Akon</i>	24

Cires de feuilles et de plantes entières.

<i>Cire de Carnauba</i>	24
<i>Bryonia dioica</i>	26
<i>Vitis vinifera</i> (chasselas)	26
<i>Medicago sativa</i>	26
<i>Erythroxylon coca</i>	26
<i>Musa paradisiaca</i> (Pisang)	26
<i>Usnea</i> (espèces diverses).	27
<i>Raphia ruffia</i>	27
<i>Aethusa cynapium</i>	27
<i>Micromeria chamissonis</i>	27
<i>Olea Europea</i>	28
<i>Lippia scaberrima</i>	29
<i>Coniferales</i>	29
<i>Rumex ecklonianus</i>	31
<i>Prunus serotina</i>	31
<i>Eriodictium angustifolium</i>	32
<i>Withania somnifera</i>	33
<i>Cluytia similis</i>	34
<i>Quercus coccifera</i>	34
<i>Zygadenus intermedius</i>	34
<i>Solanum angustifolium</i>	34
<i>Daviesia latifolia</i>	34
<i>Arctostaphylos uva ursi</i>	35
<i>Hyenanche globosa</i>	35
<i>Palaquium treubii</i>	36
<i>Algae</i>	36

Cires de graines et de fruits.

<i>Sorbus aucuparia</i>	37
<i>Papaver somniferum</i>	37
<i>Vitis vinifera</i>	37
<i>Myrtus communis</i>	38
<i>Coffea arabica</i>	38
<i>Semen contra</i> (<i>Artemisia maritima</i>)	39
<i>Citrullus colycynthis</i>	39
<i>Ecballium elaterium</i>	39
<i>Malus</i> (espèces diverses)	39
<i>Humulus lupulus</i>	41

Cires de fleurs.

<i>Anthemis nobilis</i>	41
<i>Arnica montana</i>	42
<i>Pyrethrum</i> (<i>Chrysanthemum cinerariæfolium</i>)	42
<i>Gentiana verna</i>	43
<i>Tagetes glandulifera argentinæ</i>	43
<i>Grindelia robusta</i>	43
<i>Tanacetum officinale</i>	43
<i>Matricaria camomilla</i>	44
<i>Tussilago farfara</i>	44
<i>Trifolium pratense</i>	45
<i>Trifolium incarnatum</i>	45
<i>Antennaria dioica</i>	46
<i>Tilia Europæa</i>	46
<i>Linaria vulgaris</i>	46
<i>Clematis vitalba</i>	46
<i>Rosa</i> (espèces diverses)	46

Graisses ou suifs.

Cire du Japon	48
Cire végétale de Chine	48
Cire de Bornéo	48

DEUXIÈME PARTIE

La cire de fleurs de jasmin	51
Détermination des constantes	52
Constantes physiques	53
Indices chimiques	55
Séparation des constituants	62
1° Distillation sèche	62
2° Cristallisations multiples	63
3° Fractionnement par un ou plusieurs solvants	63
4° Saponification	65
a) Méthode classique de BERTHELOT	66
b) Méthode à l'alcool propylique	66
c) Méthode de BERG	66
d) Méthode de WICHMANN	66
e) Méthode de LEYS	66
Saponification par la méthode de BERTHELOT modifiée	68
Traitement de l'insaponifiable	69
Insaponifiable pur. Séparation du mélange carbures-alcools	70
1° Méthode à l'anhydride phtalique	71
2° Méthode de LEYS	72
Carbures	73

Courbe de GASCARD (points de fusion des carbures saturés)	75
Alcools	77
Traitement des acides :	
A. Acides solubles	78
B. Acides insolubles	79
Essais de détermination des proportions d'acides saturés et non saturés :	
1° Sels de lithium	80
2° Sels de thallium	80
3° Sels de plomb	80
4° Sels de cuivre	81
5° Méthode par oxydation de Hilditch	82
Acides non saturés	84
Acides saturés :	
a) Méthode de HEINTZ	85
b) Méthode de HALLER	85
c) Méthode de MARIE	85
d) Méthode de DAMOY	85
Traitement des sels de calcium complexes	87
Tableau résumant l'analyse de la « cire de fleurs de jasmin »	89
CONCLUSIONS	92

36490. — A. MARETHEUX et L. PACTAT, imp., 1, rue Cassette, Paris. — 1934.
